

Ueber die

Wirkung des Lichts

auf das Hornsilber

von

Dr. N. W. Fischer,

Professor der Medizin an der Universität zu Breſslau.

Beilage zu dem Journal für Chemie und Physik Jahrgang 1813.

Nürnberg, 1814.

bei Johann Leonhard Schrag.

Ueber die

Wirkung des Lichts

auf das Hornsilber

von

Dr. N. W. Fischer,

Professor der Medizin an der Universität zu Breſslau.

Nürnberg, 1814.

bei Johann Leonhard Schrag.


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Dem

Hochwohlgebornen Herrn

Dr. Friedrich Schultz

Königl. Preufs. Staatsrathe

im Gefühle inniger Verehrung
und Dankbarkeit

gewidmet.



Vorwort.

Die Wirkung des Lichts auf organische und unorganische Substanzen gehört zur Nachtseite der Chemie, d. h. zu denjenigen Erscheinungen, von welchen die Naturforscher weder den Grund, noch auch den letzten Erfolg anzugeben vermögen, oder, welches dasselbe ist, von welchen jeder Beobachter einen andern Grund und einen andern Erfolg aufstellt. Das letztere ist besonders auch mit dem sogenannten Schwärzen des Hornsilbers der Fall, welches um so merkwürdiger ist, da schon Scheele, der erste, welcher die Natur dieser Erscheinung genau untersuchte, den wahren Grund derselben, wenigstens im allgemeinen dargethan hatte. Aber es ist wohl nicht selten der Fall, daſs wir, durch herrschende An-

sichten befangen, von der geoffenbarten Wahrheit uns entfernen, und zu den leersten Hypothesen unsere Zuflucht nehmen.

Dieses, daſs nämlich Scheele's Ansicht von dieser Erscheinung der Wahrheit am nächsten sey, wider die verschiedenen Meinungen anderer durch einige Thatsachen darzuthun, ist der Zweck dieses Aufsatzes.

Inhalt.

ERSTE ABTHEILUNG.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Ueber die
Wirkung des Lichts auf das Hornsilber.

ERSTE ABTHEILUNG *).

Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Thatsachen und Erklärungsweisen über die Färbung welche das Hornsilber durch das Licht erleidet.

§. 1.

Der erste, welcher die Eigenschaft des Hornsilbers bemerkte, war Beccari **). Er hatte beobachtet, dafs diese Substanz, welche frisch bereitet von einer weifsen etwas ins gelbliche spielenden Farbe ist, bald violet wurde und glaubte anfangs, dafs der Grund dieser Erscheinung in der atmosphärischen Luft liege, in der Folge aber vermuthete er, dafs das Licht die wirkende Ursache sey, und stellte zur näheren Prüfung folgende Versuche an. Er setzte frisches Hornsilber in einem Glase, in der Nähe des Fensters, und bemerkte, dafs derjenige Theil des Hornsilbers, welcher dem Fenster zugekehrt war, und daher das meiste Licht erhalten hatte, nach einiger Zeit

*) Vorgelesen in der physikalischen Sektion der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, den 20. Januar 1813.

**) De Bononensi scient: et artium Institutis atque Academia commentarii. Bonon. 1754. Tom. IV. Pag. 74.

violet geworden war, der vom Fenster abgewandte Theil hingegen, welcher weniger beleuchtet wurde, beinahe die natürliche weiſse Farbe behielt. Um sich noch mehr zu überzeugen, daſs dieses Färben Wirkung des Lichts sey, kehrte er nunmehr denjenigen Theil, welcher noch seine eigenthümliche Farbe hatte, dem Fenster zu, und klebte in der Mitte auf der dem Fenster zugekehrten Seite des Gefäſses einen Streifen ganz schwarzes Papier. Nach 2 Tagen fand er das Hornsilber durchaus violet gefärbt, jene Stelle allein ausgenommen, an welcher das schwarze Papier das Licht abgehalten hatte, woselbst das Hornsilber weiſs geblieben war.

(Daſs Beccari der erste sey, welcher diese Erscheinung wahrgenommen, ist von mehreren, namentlich von Sennebier, Ritter nnd Heinrich angegeben worden, und man kann um so weniger an der Richtigkeit dieser Annahme zweifeln, weil in den ältern Schriften, und zwar in denen, welche von dem Hornsilber selbst umständlich handeln, wir z. B. in Glauber dieser Frscheinung auch mit keinem Jota gedacht wird.

Welches Präparats sich Beccari zu diesen Versuchen bediente, ist nicht bestimmt angegeben, aber es ist wahrscheinlich, daſs er so wie alle folgenden Beobachter das salzsaure Silber, wie es durch Präcipitation aus der Silberauflösung erhalten wird, nicht aber das geschmolzene hornähnliche Product angewandt hat. (S. den folgenden §. 13.)

§. 2.

Dieselbe Beobachtnng hatte auch Scheele gemacht, doch begnügte er sich nicht mit dieser bloſsen Wahrnehmung, sondern suchte auch den Grund dieser Erscheinung auf, und zeigte in seiner berühmten Abhandlung über Luft und Licht (1777), daſs das Schwärzen des Hornsilbers eine wirkliche Reduction eines Theils desselben sey. Dieses suchte er durch folgende Versuche, welche wir wörtlich anführen *), zu beweisen.

*) Aus Scheeles sämmtliche physische und chemische Werke von Hermbstädt. Berlin 1793. Bd. 1. S. 135 — 149.

a) „Ich präcipitirte eine Silberauflösung mit Salmiak, der „Präcipitat wurde edulkorirt und getrocknet und auf ein „Stück Papier 2 Wochen in die Sonnenstrahlen gelegt, da „ich dann dieses weiſse Pulver, sobald es auf der Ober- „fläche schwarz geworden war, umrührte, welches ich „oft wiederholte. Darauf goſs ich von dem kaustischen „Salmiakgeist auf dieses dem Ansehen nach schwarze „Pulver, und setzte es in die Digestion. Dieses Men- „struum löste sehr viel von dem Hornsilber auf, doch „blieb ein zartes schwarzes Pulver zurück, dieses redul- „korirte Pulver wurde von einer reinen Salpetersäure „gröſstentheils aufgelöst, welche dadurch flüchtig wurde. „Diese Auflösung wurde von neuem mit Salmiak zu Horn- „silber präcipitirt. Also ist die Schwärze, welche das „Hornsilber vom Lichte erhält, reducirtes Silber."

Um nun zu beweisen, daſs dieses reine Wirkung des Lichts sey, und nicht etwa durch erhöhete Temperatur bewirkt werde, fügte er hinzu:

„Ich habe das weiſse Hornsilber ganze 2 Monate, „im Papier gewickelt, auf einem warmen Ofen liegen „lassen, ohne daſs die Farbe verändert worden."

Ganz conseqnent heiſst es ferner:

„Da sich aber kein Silber in metallischer Form „mit der Meersalzsäure verbinden kann, so folgt, daſs „so viel als jedes Theilchen des Hornsilbers auf seiner „Oberfläche in Silber verkehrt wird, daſs auch eben so „viel Salzsäure sich scheiden muſs."

b) „Um dieses zu sehen, so mischte ich so viel destillirtes „Wasser unter ein wohl ausgesüſstes Hornsilber, daſs „es nur ein wenig über dem Pulver stand; und goſs die „Hälfte davon in ein weiſses Krystallglas, welches ich „den Sonnenstrahlen aussetzte und alle Tage zum öftern „umschüttelte. Die andere Hälfte setzte ich an einen „finstern Ort. Zwei Wochen darauf filtrirte ich das „Wasser, welches über dem nun schwarz gewordenen „Hornsilber stand. Dieses Wasser tröpfelte ich in eine „Silberauflösung, welche dadurch wieder zum Hornsilber

„präcipitirt wurde. Das Wasser, so auf dem andern „Theil des Hornsilbers stand, änderte die Silberauflösung „nicht, auch hatte dieses Hornsilber seine weiſse Farbe „nicht geändert."

c) „Ich goſs Scheidewasser auf Hornsilber und setzte es in „einem Krystallglase den Sonnenstrahlen aus; es wurde „aber nicht schwarz."

Auch über die Wirkung des farbigen Lichts hatte Scheele zuerst folgende Versuche angestellt:

„Man lege ein gläsernes Prisma vor das Fenster, und „lasse die gebrochnen Sonnenstrahlen auf die Erde fallen, in „dieses farbige Licht lege man ein Stück Papier, welches mit „Hornsilber bestreut ist; so wird man gewahr werden, daſs „dieses Hornsilber in der violetten Farbe weit eher schwarz „wird, als in den andern Farben."

(Aus diesen Versuchen scheint daher bewiesen zu seyn.

a) Das Schwärzen des Hornsilbers sey eine theilweise Reduction.

b) Die Erscheinung finde nur durch Einwirkung des Lichts, nicht aber durch die der Wärme Statt, und zeige sich schneller und stärker im violetten als in den übrigen Lichtstrahlen.

c) Mit dieser Reduction sey zugleich das Freiwerden von Salzsäure verbunden, welche sich dem darüber stehenden Wasser mittheilt.

d) Die Erscheinung finde wohl Statt, wenn das Präparat unter Wasser, nicht aber wenn es unter Salpetersäure sich befindet.

Was sich sowohl wider diese Versuche als auch wider die Folgerungen einwenden lieſse, ist bereits, wie wir sehen werden, von andern angeführt worden; ich kann mich daher alles Urtheils für jetzt enthalten, da ich in der 2ten Abtheilung noch mehreres darüber sagen werde.)

§. 3.

Einverstanden mit Scheele's Ansicht stellte Sennebier viele sehr interessante Versuche über diesen Gegenstand an *), wovon wir die wesentlichen Resultate in kurzem anzeigen wollen.

1) Bestimmte derselbe die Farbenveränderungen näher, welche das salzsaure Silber erleidet: anfangs nämlich sey die Farbe violet; dann aber verwandle sich das Violete in ein Ambrabraun, welche Farbe weiter nicht verändert wird.

2) Zeigte derselbe zuerst dafs Papier, Glas und ähnliche Körper über das Hornsilber gedeckt entweder die Wirkung des Lichts gänzlich aufhebe, oder doch sehr verzögere, wobei es merkwürdig ist, dafs das Hornsilber durch Tannenholz von der Dicke einer halben Linie hindurch von den Lichtstrahlen stark gefärbt wird, während es unter eben so dickes Nufsbaumholz gebracht, unverändert von weifser Farbe bleibt; welches in der verschiedenen Dichtigkeit und Durchscheinbarkeit dieser Holzarten gegründet ist.

3) Ueber das Vermögen der gefärbten Lichtstrahlen stellte der Verf. besonders sehr genaue Versuche an, woraus sich ihm das Resultat ergab, dafs 1) der violete Strahl in 15 Sek. 2) der purpurfarbene in 23 Sek. 3) der blaue in 29 Sek. 4) der grüne in 34 Sekunden, 5) der gelbe in 5½ Min. 6) der pommeranzenfarbene in 12 Min. 7) der rothe in 20 Minuten, das Hornsilber färbt. Auch fand er, dafs die drei letzten Farbenstrahlen, blofs eine violete Farbe hervorbrachten, und dafs sie nicht vermögend waren, eine so starke Färbung wie durch den violeten Strahl zu bewirken, ob sie gleich ¾ Stunden lang auf das salzsaure Silber einwirkten.

(Da alle diese Thatsachen blofse Bestätigung der Scheele'schen Versuche und Ansicht enthalten, so ist auch hierüber für jetzt jedes Urtheil überflüssig.)

---

*) Sennebier's physikalisch chemische Abhandlungen über den Einflufs des Sonnenlichts auf alle 3 Reiche der Natur. Leipzig 1785. 3. Th. S. 93 u. f.

§. 4.

Um das Licht der Sonne mit dem des Feuers und des Mondes, in Rücksicht der organischen und chemischen Action, zu vergleichen, stellte Vassali eine Reihe von Versuchen auch über unsern Gegenstand an *) woraus sich folgendes ergab:

1) Die Farbenveränderung welche das Hornsilber erleidet, ist von der Art, dafs die Farbe anfangs grau, dann bläulich, darauf hellkaffeebraun und endlich dunkelkaffeebraun wird; welche letztere es dann auch behält.

2) Dem Tageslicht in einer dunklen Kammer, wohin nie ein Sonnenstrahl fällt, ausgesetzt, gehet die Farbenveränderung nur bis zum Hellkaffeebraunen, ohne jemals ins Dunkelkaffeebraune überzugehen.

3) Die Färbung, welche das Flammenlicht hervorbringt, ist anfangs grau und geht in ein graues Blau über, welche Farbe unverändert bleibt. Wird dieses Licht durch eine Linse concentrirt, so wird das Hornsilber in wenigen Stunden schwärzlich gefärbt.

4) Das Mondlicht verändert die weifse Farbe des Hornsilbers blofs ins Graue, welches durch das Brennglas etwas dunkler wird.

5) Wird das Hornsilber den concentrirten Sonnenstrahlen durch eine Linse ausgesetzt, dann sieht man einen kleinen Rauch aufsteigen, und man findet an dieser Stelle metallische Punkte.

6) Dieses Färben ist auch mit einem bedeutendem Gewichtsverlust verbunden, (5 Gr. verlohren $\frac{1}{2}$ Gr.) **).

---

*) Memoires de l'academie royal des sciences de Turin 1793 Tom. V. Crells Annalen der Chemie 1795 Th. 2. S. 80—93 u. 142—153.

**) Um sich zu versichern, dafs der Gewichtsverlust nicht etwa von der anhängenden Feuchtigkeir herrühre, liefs V—. das Hornsilber nachdem es bereits 2 Tage in der Sonne gelegen, 6 Stunden auf einem Eisenblech, welches bis zu dem

7) Eine bedeutende Temperaturerhöhung bringt zwar durchaus keine Färbung hervor, aber sie unterstützt und beschleunigt die Wirkung des Lichts *)

(Wir werden in der Folge sehen, dafs mehreren dieser Thatsachen von andern widersprochen worden ist; besonders ist dieses mit den Resultaten 6 u. 7. der Fall: wir müssen daher unser Urtheil auch hier für die 2te Abtheilung aufsparen.)

§. 5.

Schon im Jahre 1786 hatte sich Berthollet über diesen Gegenstand geäufsert, und Scheele's Ansicht zugethan, erklärte er die Reduction des Silbers dadurch, dafs der Sauerstoff (des Silberoxyds,) durch die Einwirkung des Lichts das Metall zu verlassen und den ausdehnsamen Zustand wieder anzunehmen bestimmt werde **). Eine nähere Untersuchung, welche er in

---

Grade erhitzt war, dafs das darunter liegende Papier etwas braun wurde, und endlich nachher noch 16 Tage in einer warmen Kammer und zwar an einem Orte liegen, welcher täglich einige Stunden lang von der Sonne beschienen wurde, s. a. a. O. S. 152.

*) Der Versuch woraus dieses Resultat hervorgeht, war folgender: Ein heifses Eisen, welches nur so weit abgekühlt war, dafs es das Papier nicht entzündete, wurde auf das in Papier gewickelte Hornsilber gelegt; eine andere Portion Hornsilber in einem offenen Papier legte V... auf das Eisen, eben so eine 3te Portion, welche mit einer inwendig schwarz gemachten Büchse bedeckt wurde. V... fand nun, dafs das auf dem heifsen Eisen dem Lichte ausgesetzte Hornsilber dunkler als eine andere Portion geworden war, welche in derselben Kammer aber entfernt vom Eisen sich befand, und dafs das Hornsilber, welches unter der Büchse oder im Papier eingewickelt war, seine Farbe gar nicht verändert hatte.

**) Observations sur la physique etc. Tom. 39.

der Folge über diesen Gegenstand anstellte, gab ihm ganz andere und zwar folgende Resultate, wodurch er sich genöthigt sah, seine frühere Ansicht als unrichtig zu widerrufen *).

1) Salzsaures Silber unter Wasser den Sonnenstrahlen ausgesetzt, entwickelt nur einige Luftblasen, die nur von der dem salzsauren Silber anhängenden Luft herzurühren schienen **).

2) Das durch Schwärzen des Hornsilbers sauer gewordene Wasser röthete das Lackmuspapier ohne seine Farbe zu zerstören. Es enthielt also keine oxydirte Salzsäure. Mit Natrum gesättigt gab es durch Abdampfen salzsaures Natrum.

3) Das vom Licht geschwärzte salzsaure Silber löste sich eben so wie das weifs gebliebene völlig in Ammoniak auf.

4) Das geschwärzte salzsaure Silber schmolz in einer gläsernen Retorte, verband sich mit dem Glase, und entwickelte keinen Sauerstoff, sondern Salzsäure.

5) Ungeschwärztes Hornsilber wurde in eine nicht so starke Hitze gebracht, schwarz, bevor es zum Schmelzen kam; zugleich entwickelte sich etwas Salzsäure, aber kein Sauerstoff.

6) Salzsaures Silber an einen dunklen Ort gebracht, aber einem Luftstrom ausgesetzt schwärzte sich ziemlich schnell, gerade als wenn es die Einwirkung des Lichts erlitten hätte.

Nach diesem allem glaubte sich nun der berühmte Verfasser zu dem Schlusse berechtigt, diese Erscheinung sey blos darin gegründet, dafs, indem von dem Hornsilber Salzsäure entweicht, ein Theil schwarzes Silberoxyd frei werde, dafs daher diese

---

*) C. L. Berthollets Versuch einer chemischen Statik übers. von Fischer 1811 Th. 1. S. 207—209.

**) In jenem Memoire von 1786 heifst es hingegen: Si l'on expose à la lumière de la lune cornée couverte d'eau, sa surface noircit promptement, et l'on aperçoit une grande quantité de petites bulles qui s'en dégagent a. a. O. pag. 82.

Schwärzung nicht nur durch das Licht, sondern auch durch Wärme, ja selbst durch einen Luftzug bewirkt werden könne.

(Es leidet keinen Zweifel, daſs dieser Schluſs, sich auſser den dargestellten positiven Thatsachen, auch und zwar vorzüglich auf die negativen Resultate 1—3 gründet. Der würdige Verfasser folgerte nämlich, daſs wenn die Schwärzung des Hornsilbers, wie Scheele der Meinung ist, eine Reduction des Silbers wäre, so müſste sich auſser der Salzsäure auch Sauerstoff, entweder isolirt oder in Verbindung mit dieser, als oxydirte Salzsäure, entwickeln, dieses ist aber nach den angezeigten Resultaten nicht der Fall, folglich geht auch keine Reduction vor. Auſserdem widerspricht das Resultat 4 durchaus Scheele's Angabe, daſs das Ammoniak das geschwärzte Hornsilber nicht ganz auflösen kann.

Das Einzige was sich schon gegenwärtig wider diese Ansicht anführen lieſse, ist, daſs wenn das Schwärzen des Hornsilbers ein bloſses Freiwerden eines Theils Silberoxyd wäre, daraus nothwendig folgen würde, daſs jede Säure, besonders aber die Salzsäure die frühere weiſse Farbe wieder herstellen müsse, welches doch nicht der Fall ist; ja es wäre unerklärbar, warum dieselbe Salzsäure, welche sich durch das Licht von dem Hornsilber geschieden, und mit dem darüber stehenden Wasser verbunden hat, sich nicht von neuem, sobald etwa das Hornsilber dem Lichte entzogen würde, mit dem Silberoxyd zu Hornsilber verbinden, und so die weiſse Farbe wieder herstellen kann. Endlich wäre es auch unerklärbar, daſs durch fernere Einwirkung des Lichts das Silberoxyd nicht desoxydirt und in metallisches Silber verwandelt wird, da dieſs doch sonst zu geschehen pflegt, wenn das Silberoxyd dem Licht ausgesetzt wird.)

§. 6.

Es war zu erwarten, daſs der talentvolle Ritter eine so merkwürdige Erscheinung nicht unbeachtet lassen würde, und wirklich hat er sich zu verschiedenen Zeiten der Untersuchung derselben unterzogen. Zuerst hatte derselbe die Beobachtung Scheele's über die verschiedene färbende Kraft der gefärbten Lichtstrahlen nicht nur bestätigt sondern auch noch erweitert, indem er gezeigt hatte, daſs die Färbung auſser dem Violeten durch das Violete blaue u. s. w. hindurch abnimmt, in dem Grünen aufhört, und daſs sie in Orange und Roth in wahre Oxydation des bereits reducirten, oder was dasselbe ist, in Retardation oder in völlige Aufhebung derselben übergeht *).

Umständlicher hat er in der Folge **) diesen Gegensatz der Reduction und Oxydation in der Wirkung des Lichts auf das Hornsilber durch eine Reihe von Versuchen zu beweisen gesucht, wovon wir die wesentlichen Resultate mittheilen wollen.

1) Wird weiſses salzsaures Silber vollkommen durchnäſst (als eine breiartige Masse) dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bildet sich nahe an oder unter der vollkommen gefärbten Oberfläche ein blendend weiſser Saum etwa $\frac{1}{6}-\frac{1}{4}$ Linie breit, während unter demselben das übrige Hornsilber gleichförmig schwach gefärbt ist.

Dieſs erklärt Ritter dadurch, daſs er annimmt, anfangs und während das Ppt noch weiſs war, habe das Licht auf die ganze Masse reducirend, d. h. schwärzend gewirkt, mit dem Vertrocknen aber ziehe sich die Schwärzung nach und nach bis zur Oberfläche zurück, ihr folgt nun Wiederoxydation des Reducirten (aus Gründen, welche hier zu weitläufig zu erörtern sind) nach, welche sich in der ihr zugefallenen Gegend — unter der Oberfläche — am stärksten ausübt.

---

*) Intelligenzblatt der Erlang. Litterat. Zeitung 1801. N. 16. S. 121.

**) Beiträge zur nähern Kenntniſs des Galvanismus Th. 2. §. 102—196.

2) Denselben Erfolg hatte er, wenn er, bereits durch das Licht etwas gefärbtes, salzsaures Silber anstatt des ganz weiſsen nahm: es entstand eine vollkommenere Schwärzung der Oberfläche und gleich unter derselben eine ausgebleichte und rein weiſse Schicht.

3) Dasselbe geschah wenn das salzsaure Silber früher durch das Licht vollkommen geschwärzt war; nur war dann die weiſse Schicht unter der schwarzen Oberfläche merklich schmäler und nicht ganz so weiſs.

4) Wurde die obere schwarze mit der untern weiſsen Schicht zusammengerieben, so war diese Mischung genau so dunkel als das übrige Hornsilber unterhalb beider Schichten, nachdem es gleichfalls gerieben wurde.

5) Denselben Erfolg fand Ritter, wenn er das Hornsilber von 2 und 3, ehe er es der Sonne aussetzte, an einem finstern und warmen Orte erst ganz trocken werden lieſs, nur war die weiſse Schicht noch schwächer als in 3; und entfernte sich noch mehr vom Schneeweiſsen des unveränderten Hornsilbers.

6) Umständlicher hat der Verf. diesen Gegenstand in der Wirkung der prismatischen Lichtstrahlen zu beweisen gesucht, wo sich die Reduction und Oxydation auſser auf der Oberfläche des Hornsilbers nach dem Farben-Spectum, auch nach Verhältniſs der einzelnen Farben in der Masse d. h. in den verschiedenen Schichten selbst darstellen soll.

Auſserdem handelt Ritter besonders über diese Erscheinung, ob sie nämlich Wirkung des Lichts oder der Wärme sey, in dem electrischen System der Körper (S. 280.) und will beweisen, daſs auch die Wärme ohne alle Einwirkung des Lichts diese Erscheinung hervorbringt. Die Wahrnehmnng Scheele's, daſs 2 Monate lang auf dem Ofen liegen gelassenes Hornsilber keine Veränderung erleidet, sucht er daraus zu erklären, daſs das Hornsilber als ein trockenes Pulver angewandt wurde, welches selbst dem Lichte ausgesetzt, nur sehr langsam geschwärzt wird, während es im feuchten Zustande desselben sehr schnell geschieht. „Und es wäre noch die Frage," so fährt er fort,

„ob ganz trocknes Hornsilber in absolut trockner Luft auch nur die mindeste Veränderung vom Licht erleidet.“

Die Versuche die R. . . darüber angestellt hat, beweisen auch vollkommen, daſs die Wärme durchaus dieselben Erscheinungen wie das Licht auf das Hornsilber hervorbringe; denn

1) setzte er mehrere Gläser mit weiſsem salzsauren Silber unter destillirtem Wasser verschiedenen Temperaturen aus, und es zeigte sich daſs es nur bei einer Kälte, welche nahe an 0°R. gränzt die weiſse Farbe ziemlich behielt, während diese in jeder etwas höheren Temperatur nach längerer Zeit dunkel wurde: bei einer Temperatur nahe am Kochpunkt reichten schon 24 ja 12 Stunden hin es so zu schwärzen, als hätte das Licht schon lange darauf gewirkt.

2) Wurden diese Versuche mit Hornsilber, welches durch das Licht bereits einige Schwärzung erhalten, angestellt, so wurde es nur wenn das darüber stehende Wasser gänzlich gefroren war, merklich bleicher und auf dieselbe Art wieder weiſser, als es durch Oxydation des Reducirten in dem rothen Felde des Prismaspectrums wieder weiſs zu werden pflegt: sobald aber das Wasser an dem kältern Orte nicht fror, wurde es auch nie heller, wohl aber an dem wärmern Orte, so dunkel es auch schon schien, doch noch dunkler.

„Das Licht“ so schlieſst Ritter diese Versuche „thut hierbei nicht das mindeste, es war durch 8- bis 12fache Hüllen „von schwarzem Papier völlig abgehalten. Die erste Ursache „der Wirkung blieb immer die Wärme und die zweite kann „man wohl nicht anders suchen, als in dem Hydrogen, was „wirklich durch eine durch die erste (die Wärme) geförderte „Wasserzersetzung zurückbleiben muſste, deren Oxygen allein „den Dampf, zu seiner Bildung nutzen konnte.“

Zuletzt hat auch der Verf. in Gehlen's neuem allgemeinen Journal für Chemie S. 408. darauf aufmerksam gemacht, daſs Berthollet's Versuch durch Luftzug das Hornsilber zu schwärzen, nur dann zum Bewundern schnell glücke, wenn das Hornsilber feucht und der Blasebalg schon beim Feuer gebraucht

worden ist. „In diesem Falle aber," setzt er hinzu, wird auch Kreidenpulver schwarz: ist hingegen das Hornsilber entweder ganz trocken, und der Blasebalg ganz neu und noch niemals beim Feuer gebraucht worden, so geschieht keine Schwärzung, wie lange man auch das Hornsilber dem Luftzuge aussetze.

(Da diese Ansicht des Gegensatzes von Oxydation und Reduction dem Verfasser ganz eigenthümlich ist, und niemand vor ihm — bis auf jene einfache Wahrnehmung Scheele's, von der verschiedenen Färbung der prismatischen Lichtstrahlen, und einer Beobachtung von Bucholz, über das kohlensaure Silber, welche in der Folge angeführt werden wird — auch nur eine Ahndung davon gehabt hat, so können wir auch gegenwärtig weder die angeführten Versuche, noch auch die gemachten Folgerungen beurtheilen. So verhält es sich aber nicht mit den Versuchen, durch welche R... zu beweisen sucht, dafs die Wärme eben so wie das Licht jene Färbung bewirkt. Gegen diese kann schon jetzt erwähnt werden, dafs sie einer genauen Prüfung und Bestätigung bedürfen, und zwar nicht sowohl weil sie den Erfahrungen Scheele's, Sennebie's und Vassali's entgegen sind, sondern weil erstens der von R... aufgestellte Grund, warum das von Scheele 2 Monate lang auf dem warmen Ofen gelegene Hornsilber keine Färbung erlitt, indem es nämlich als trocknes Pulver angewandt wurde, durchaus unzureichend ist. Denn es ist gegen alle Wahrscheinlichkeit, dafs Scheele durchaus und absolut trocknes Hornsilber angewandt haben sollte, und dafs auch die umgebende Luft die ganze Zeit hindurch (2 Monate) absolut trocken geblieben war. Fehlte es aber an diesen Voraussetzungen, so konnte das Hornsilber recht wohl eine solche Menge Feuchtigkeit an sich haben, oder aus der Luft hygroscopisch anziehen, welche zu der nach R... zum Schwärzen nöthigen Wasserzersetzung hinreichte. Ueberdiefs scheint R... einen Versuch von Scheele ganz

übersehen zu haben, welcher diesen Erklärungsgrund durchaus ausschliefst; jenen nämlich, wo *Scheele* einen Theil salzsaures Silber unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, einen andern Theil hingegen im Finstern aufbewahrt und gefunden hatte, dafs der letztere *die Farbe nicht geändert hatte*, so wie das darüber stehende Wasser keine Spur von Salzsäure zeigte.)

§. 7.

In der von der Petersburger Akademie im Jahre 1806 gekrönten Preifsschrift über die Natur des Lichts hat mein sehr verehrter Freund Herr Professor Link, auch diese Erscheinung einer gründlichen Untersuchung unterworfen, und uns mit einer eigenthümlichen Ansicht über den Grund derselben bekannt gemacht *). Folgendes sind die wesentlichen Resultate dieser Untersuchung.

1) Hornsilber an einem dunklen Ort aufbewahrt, bleibt lange rein weifs, selbst wenn es bis zu + 30° R. und darüber erwärmt wird, durch das Tageslicht hingegen wird es in einigen Minuten gefärbt, selbst bei einer Kälte vom 5° R. —

2) Bei dieser Färbung entwickelt sich durchaus kein Sauerstoff, noch ist überhaupt ein Gewichtsverlust wahrzunehmen.

3) Die Färbung erfolgt selbst, wenn das Hornsilber unter oxydirter Salzsäure dem Lichte ausgesetzt wird: Welches nach Scheele's Ansicht nicht erfolgen sollte, indem der entweichende Sauerstoff durch die oxydirte Salzsäure sich leicht ersetzen müfste.

4) „Nach einem Versuch von Scheele könnte man glauben" so heifst es wörtlich **) „die Färbung geschähe, indem

---

*) Ueber die Natur des Lichts zwei von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Petersburg gekrönte Preifsschriften von H. T. Link und P. Heinrich Petersburg 1808. S. 19—25.

**) S. 22.

„ ein Theil der Salzsäure vom Silber getrennt werde, dagegen ist folgender Versuch. Ich tropfte einen Tropfen „salzsaures Silber in Salzsäure und setzte es dem Lichte aus. „Nach kurzer Zeit war der geringe von Salzsäure ganz „bedeckte Niederschlag ganz gefärbt. Wenn also die „Entfernung der Salzsäure das salzsaure Silber geschwärzt „hätte, so wäre doch in diesem Falle die Salzsäure gleich „ersetzt worden und der Niederschlag hätte farbenlos „bleiben müssen.

5) Daſs diese Färbung zu den Desoxydationen gehört, scheint auch dem Verf. gewiſs, und zwar deshalb, weil das geschwärzte Hornsilber sobald es in oxydirter Salzsäure mit Hülfe der Wärme unter Ausschlieſsung des Lichts digerirt wird, immer heller und zuletzt wieder weiſs wird. Wie aber eine solche Desoxydation, ohne daſs Sauerstoff entweicht, möglich sey, sucht der Verf. auf eine eigenthümliche Art dadurch zu erklären, daſs er annimmt, die Verschiedenheit in den Eigenschaften mancher Substanzen, beruhe nicht allein auf ihren Bestandtheilen und ihren quantitativen Verhältnissen, sondern auch auf ihrer mehr oder weniger innigen Verbindung. Das gefärbte salzsaure Silber scheint daher von dem ungefärbten nicht in dem Verhältniſs des Sauerstoffs, sondern allein darin verschieden, daſs jenes den Sauerstoff in einer lockern, weniger innigen Verbindnng enthält als dieses. „Das Licht wirkt in diesem Falle als das groſse „Trennungsmittel in der Natur, es entfernt die Bestand„theile auseinander, besonders aber sucht es den Sauer„stoff zu trennen, und bringt dadurch eine weniger in„nige Verbindung desselben hervor. Nur durch anhal„tendes Digeriren in der vielen Sauerstoff haltenden „oxydirten Salzsäure nehmen die Bestandtheile ihre vo„rige innige Verbindung wieder an.“

6) Ganz trocknes salzsaures Silber wird später am Licht gefärbt als feuchtes. Daſs diese Gegenwart des Wassers jedoch nicht mechanisch sondern chemisch wirkt, davon überzeugte sich der Hr. Verf. dadurch, daſs das Horn-

silber unter Schwefelsäure nicht die geringste, und unter Alkohol erst nach einigen Stunden eine äuſserst geringe Färbung erleidet.

7) Kochendes salzsaures Silber mit Wasser, Weingeist und Oel brachte keine Färbung hervor.

8) Dunkle Hitze hatte indessen eine analoge Wirkung wie das Licht. Denn weiſses salzsaures Silber auf eine glühende (nicht leuchtende) irdene Platte gestreut verändert bald die Farbe in eine shmutzig bräunlich schwarze. Vassali wandte demnach bei seinen ähnlichen Versuchen keine genugsam starke Hitze an. In einem durch mehrere Kerzen erleuchteten Zimmer bleibt es weiſs, auch in der Nähe einer stark lodernden Flamme. Mondlicht wirkt gar nicht darauf.

(So scharfsinnig wie diese Versuche, eben so schluſsgerecht sind die Folgerungen, die der berühmte Herr Verf. daraus zu ziehen sich für berechtigt hielt. Das einzige, was sich gegen diese genauen Untersuchungen erinnern lieſse, ist, daſs dabei die Scheelischen Versuche nicht hinreichend genug berücksichtiget worden sind, woher es auch gekommen, daſs der Hr. Verf., ehe er noch die Scheele'schen Versuche, worauf sich dessen Ansicht über diese Erscheinung stützt, geprüft und widerlegt hat — zu neuen Versnchen (2 u. 4) geschritten, um eben die Unrichtigkeit dieser Ansicht Scheele's darzuthun, dadurch ist dieses aber mit nichten geschehen; denn so lange diese 2 Hauptversuche Scheele's nicht als unrichtig und falsch widerlegt sind, daſs nämlich erstens das Hornsilber während dem Schwärzen dem darüber stehenden Wasser Salzsäure mittheile, und daſs zweitens das geschwärzte Hornsilber in Ammoniak nicht ganz auflöslich sey und daſs der unaufgelöste Antheil sich mit Zersetzung der Salpetersäure auflöse, wovon das letztere zwar von Berthollet geläugnet, das erstere hingegen bestätigt wurde — so lange, sage ich, diese Thatsachen nicht als falsch dargestellt sind, bleibt es höchst wahrscheinlich,

dafs dieses Phänomen eine theilweise Reduction, ganz gewifs aber, dafs es nicht auf einer blofsen mechanischen Veränderung der Cohäsion, sondern auf einer chemischen in den quantitativen Verhältnissen der Bestandtheile beruhe. Auch lassen sich die, von dem würdigen Hrn. Verfasser, wider diese Ansicht von Scheele, dargestellten Thatsachen gar sehr gut nach derselben erklären. Nämlich, dafs das Hornsilber bei der Schwärzung keinen Gewichtsverlust erleidet, ist um so weniger der Annahme von Scheele entgegen, als nach des Hrn. Verf. Wahrnehmung dieses Präparat zu den Hygroscopischen Substanzen gehört und daher in eben dem Verhältnifs als der eine Theil an Sauerstoff und Salzsäure verliert, der andere unzersetzte Theil sich mit dem Wasser verbinden kann. Auch könnte hier etwas ähnliches wie z. B. bei der Einwirkung der Salpetersäure auf rothes Bleioxyd Statt finden, dafs nämlich der von dem einen Theil entweichende Sauerstoff sich mit dem andern verbinde. Dafs ferner das Hornsilber auch unter oxydirter Salzsäure geschwärzt wird, kann ebenfalls als kein Beweis wider Scheele gelten, denn die oxydirte Salzsäure erleidet durch das Licht eine ähnliche Veränderung, wie nach dieser Annahme das Hornsilber: sie wird zersetzt und entwickelt Sauerstoff; dabei ist es natürlich, dafs sie als begriffen in dem nämlichen Desoxydationsprozefs, es unmöglich verhindern kann, dafs nicht derselbe mit dem in ihr enthaltenen Hornsilber vor sich gehen sollte. Eine Erklärung, welche der Hr. Verfasser um so weniger verwerfen kann, da es nur dadurch allein begreiflich ist, wie dieselbe oxydirte Salzsäure, in welcher das Hornsilber geschwärzt wird, das bereits geschwärzte wieder zu entfärben vermöge. Jenes geschieht nämlich beim Einflufs, dieses bei der Entfernung des Lichts.

Was endlich den Versuch anbetrift bei welchem das durch einen einzigen Tropfen Silberauflösung in (vie-

ler) Salzsäure erzeugte Hornsilber durch das Licht gefärbt wurde, so kann diefs um so weniger als eine Widerlegung der Scheele'schen Ansicht angesehen werden, als nach dieser Ansicht das Freiwerden der Salzsäure keineswegs der Grund, sondern vielmehr eine Folge der Schwärzung des Hornsilbers ist. Die Salzsäure entweicht nämlich weil das Hornsilber geschwärzt d. h. in metallischem Zustande versetzt worden ist. Dieses nun vorausgesetzt, so enthält dieser Versuch durchaus nichts, was wider diese Ansicht wäre. Denn sobald die Salzsäure an und für sich diese Wirkung des Lichts nicht zu verhindern vermag, — und es ist durchaus kein Grund vorhanden der Salzsäure ein solches Vermögen zuzuschreiben, vielmehr könnte man in der Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff (zur Bildung der oxydirten Salzsäure) eine Beförderung der reducirenden Kräfte des Lichts in diesem Falle vermuthen — so ist es auch natürlich, dafs sie das geschwärzte d. h. reducirte Hornsilber nicht zu bleichen d. h. wieder in Hornsilber zu verwandeln vermag, da diefs nur durch Auflösung des metallischen Silbers geschehen könnte, welche unmöglich ist. So wenig demnach auch dieser Versuch des Hrn. Verf. der Scheele'schen Theorie entgegen ist, so sehr ist er dennoch geeignet das Falsche der Berthollet'schen Ansicht darzuthun, nach welcher, wie oben angegeben, das ganze Phänomen der Schwärzung des Hornsilbers in einem blofsen Freiwerden der Salzsäure bestehen soll.

Auf diese Art lassen sich die Versuche erklären, welche der verehrte Hr. Verfasser wider Scheele's Erklärungen dieses Phänomens angeführt hat, ohne zu einer neuen Hypothese Zuflucht zu nehmen.

Was aber die eigenthümliche sehr fruchtbare Ansicht des Hrn. Verf. anbetrift, nach welcher manche Veränderungen der Körper blos in einer innigern oder lockern Verbindung ihrer Bestandtheile gegründet ist, wodurch allein so viele Erscheinungen, namentlich

auch die neuen von Berzelius über die spiefsglanzsauren Salze auf eine genügende Weise erklärt werden können, so wird aus der 2ten Abtheilung dieses Aufsatzes deutlich hervorgehen, in wie fern sie auch auf unsern Gegenstand anzuwenden sey oder nicht.

§. 8.

Die Zwillingsschwester der eben angeführten Preifsschrift enthält ebenfalls eine genaue Prüfung dieses Gegenstandes die wir dem, in dieser Art von Beobachtungen, so sehr bewährten Naturforscher Heinrich verdanken. Es sucht dieser, ganz Scheele's Ansicht von dieser Erscheinung theilend, blos die Angabe desselben zu bestätigen *). Wir heben daher nur folgendes aus:

1) Beim concentrirten Sonnenlicht einer Linse, geschieht die Färbung beinahe augenblicklich und zwar zeigt sie sich anfangs violet dann geht sie in Ocherbraun über.
2) Durch Mondlicht wird das Hornsilber grau gefärbt.
3) Scheidewasser auf Hornsilber gegossen und dem Lichte ausgesetzt, hindert die Farbenveränderung.

§. 9.

Auch der zu den wenigen gründlichen deutschen Chemikern gehorige Bucholz hat diesen Gegenstand schon früher seiner Untersuchung gewidmet, und uns im Jahre 1803 mit einer Erscheinung bekannt gemacht, welche vorzüglich die von Ritter eben aufgestellte Untersuchung über die entgegengesetzte Wirkung des Lichts (zu oxydiren und zu reduciren) veranlafst hat; weshalb wir sie auch hier mittheilen wollen, ob sie gleich nicht beim Salzsauren sondern beim Kohlensauren Silber, wahrgenommen werden.

„Um zu sehen was für Veränderungen das kohlensaure „Silber durch lange ungehinderte Einwirkung des Sonnenlichts „erleiden würde, so stellte ich eine abgewogene Menge grau-

*) S. 101 — 103.

„lich weifses kohlensaures Silber in einem flachen Serpentin-
„mörser, mit einer Glastafel bedeckt, der ungehinderten Ein-
„wirkung der Sonnenstrahlen aus. Ehe $\frac{1}{4}$ Stunde vergangen
„war, war die Oberfläche schwarzgrau, ich veränderte sie an
„diesem Tage 6mal, jedesmal mit demselben Erfolg. Das un-
„ter der Oberfläche befindliche kohlensaure Silber war nur et-
„was grauer als vorher geworden. — Nach 3 Monaten tägli-
„cher Einwirkung der Sonne, und täglichem 3—4maligen Um-
„rühren, erfolgte noch immer dieselbe Erscheinung, eine kaum
„zu messende geringe Lage der Oberfläche des kohlensau-
„ren Silbers war schwarzgrau nach einer $\frac{1}{4}$stündigen Einwir-
„kung des Lichts; das darunter liegende hatte immer seine
„graue Farbe wieder angenommen, war noch kohlenstoffsauer
„und wog noch so viel als im Anfang *).“

Umständlicher läfst er sich zu Ende des Jahres 1808 in einem Schreiben an Gilbert **) über diesen eigentlichen Gegenstand und zwar folgender Maafsen aus.

„Berthollets Versuche scheinen viel für sich zu haben, d. h.
„es ist nicht unwahrscheinlich, dafs das Licht in diesem Falle
„nicht sowohl durch Desoxydation als durch Abscheidung ei-
„nes Theils Salzsäure das Hornsilber schwärzt, und dafs es
„dabei eben so chemisch zerlegend wirkt, wie die Electricität
„und die voltaische Säule. Meine Gründe für diese Meinung
„sind folgende:

1) „Hat man ohne weitere Untersuchung aus der Schwär-
„zung des Hornsilbers sogleich auf einen entsauerstofften
„Erfolg geschlossen ***) und doch geht 2° in dem Sil-
„bersalze unter den gewöhnlichen Umständen die Zerle-
„gung durch das Licht nie bis zur völligen Reduction
„einer Portion Silberoxyds; nach meinen Versuchen selbst

*) Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie 3. Heft S. 126.

**) Gilberts Annalen der Physik Bd. 31. S. 208.

***) Scheele'n kann dieser Vorwurf unmöglich treffen.

„nicht einmal bei dem so leicht zerlegbaren kohlenstoff-
„sauren Silber.

2) „Erscheint bekanntlich auch das reine Silberoxyd schwarz;
„wenn folglich eine schwarze Farbe bei der Einwirkung
„des Lichts auf ein Silbersalz zum Vorschein kömmt, so
„stehet das der Annahme nicht im Wege, daſs diese
„Umänderung durch Absonderung einer Portion Salzsäure
„geschieht.“

„Diese Schwärzung der weiſsen Silbersalze durch das
„Licht geschieht daher auf folgende Art:“

„Es wird durch das Licht eine nur geringe Portion
„der Säure (beim Hornsilber Salzsäure) abgeschieden, die
„Salze werden dadurch zu Salzen mit Ueberschuſs des
„Oxyds und eben hierdurch entsteht die schwarze Farbe.
„Daſs die Säure durch das Licht nie völlig kann ge-
„schieden werden, das geht aus den eben angeführten
„Erscheinungen beim kohlensauren Silber hervor. Dieser
„Erfolg scheint mir um so mehr beweisender für meine
„Meinung zu seyn, als die Kohlensäure, bei ihrer Nei-
„gung zu Expandiren, und der dadurch bewirkten gerin-
„gen Verwandtschaft zum Silberoxyd, durch das Licht
„weit leichter vollständig von dem Silberoxyd muſs ab-
„geschieden seyn als die Salzsäure, welche aus dem
„Hornsilber selbst in der Glühhitze nicht entweicht.
„Ich habe sogar keine Zersetzung wahrgenommen, wenn
„ich dieses Metallsalz in glühenden Fluſs übergehen lieſs.
„Aus diesem Grunde zweifle ich noch an der Behaup-
„tung Berthollet's, daſs die Schwärzung des salzsauren
„Silbers durch bloſse Wärme bewirkt werden kann; we-
„nigstens weiſs ich nichts davon aus eigner Erfahrung.“

(Wir haben dieser scharfsinnigen Erörterung zu Gunsten der Berthollet'schen Ansicht nichts entgegen zu setzen, als das, was bereits oben bei dieser Ansicht erwähnt worden ist. Von jener Beobachtung mit dem kohlensauren Silber wird erst in der 2ten Abtheilung die Rede seyn können.)

§. 10.

In einer Anmerkung zu dem Aufsatze von Wollaston „Ueber gewisse chemische Wirkungen des Lichts" hat der würdige Herausgeber der Annalen der Physik Hr. Prof. Gilbert diese Erscheinung durch die Davysche Ansicht von der oxydirten und gemeinen Salzsäure folgendermaafsen zu erklären gesucht *).

„Dafs das Schwarzwerden des salzsauren Silbers im „Sonnenlichte auf kein Desoxydiren (wie Ritter **) fälsch„lich geglaubt hat) sondern auf Entweichen der Salz„säure und dadurch bewirktes Hervorstechen des Silber„oxyds beruht, haben die Herren Berthollet und Bucholz „darzuthun gesucht. Das erstere haben sie, wie mir „scheint, genügend dargethan; nicht so das Letztere, „wobei sie selbst, das Mangelhafte in ihrer Erklärung, „gefühlt zu haben scheinen. Der wahre Hergang der „Sache läfst sich in der That erst jetzt erklären, nach„dem wir, durch Davy's unvergleichliche Forschungen, die wahre Natur der Salzsäure und der salzsauren Ver„bindungen kennen gelernt haben. Nur feuchtes Horn„silber wird im Sonnenlicht schwarz; ein Beweifs, dafs „hierbei das Wasser eine Rolle spielt. Nun aber hat „Davy wahrscheinlich gemacht, dafs das Hornsilber eine „Verbindung von oxygenirter Salzsäure (Chlorine) mit „metallischem Silber ist, wenn daher feuchtes Hornsil„ber in das Sonnenlicht gebracht wird, so mufs hier„nach der Hergang folgender seyn: Es entsteht eine „Wasserzersetzung, die Chlorine bemächtigt sich des

---

*) Annalen der Physik Bd. 39. S. 142.

**) Es ist auffallend, dafs der würdige Hr. Verfasser blofs auf R. hin weifst, da demselben doch bekannt seyn mufste, dafs eigentlich Scheele diesen Prozefs als eine Desoxydation ansah, welche Ansicht vor R. auch von Sennebier und Vassali angenommen worden ist.

„Wasserstoffs des Wassers und wird damit zu gewöhn-
„lichem salzsauren Gas, und das Silber verbindet sich
„mit dem Sauerstoff des Wassers zu Silberoxyd, dessen
„Farbe bekanntlich schwarz ist. Dieses scheint der Grund
„zu seyn, warum, wie Hr. Berthollet und Bucholz be-
„merkt haben, bei diesem Prozeſs stets Salzsäure ent-
„weicht. Das Schwarzwerden ist dann aber kein Frei-
„werden von schon vorhandenem Silberoxyd, sondern ein
„Bilden von Silberoxyd aus metallischem Silber, also
„ein Prozeſs der Oxygenirung, keineswegs aber der Des-
„oxydirung, für welche Hr. Ritter (!) ihn nahm."

(Dieser Anwendung der Davyschen Ansicht, von der oxygenirten Salzsäure kann nur das eine entgegengesetzt werden, daſs nach derselben doch wohl nur das eigentliche Hornsilber, d. h. jene geschmolzene hornartige Masse, als eine Verbindung des metallischen Silbers mit der Chlorine anzusehen sey, nicht aber jene weiſse pulverartige Substanz welche aus jeder Silberauflösung vermittelst der Salzsäure oder eines salzsauren Salzes gebildet wird. Denn wodurch sollte in diesem Falle das in der Auflösung enthaltene Silberoxyd desoxydirt und die Salzsäure in Chlorine verwandelt werden? Freilich wenn man annehmen könnte, daſs eine Wasserzersetzung vorginge, bei welcher der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure und der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Sauerstoff des Oxyds verbinde, so wäre diese Schwierigkeit gehoben, aber eine solche Annahme wäre nicht nur allen unsern Erfahrungen, über diese Substanzen, sondern selbst Davy's Versuchen zuwider, nach welcher, die Verbindung der Chlorine mit einer metallischen Substanz, nur bei Ausschlieſsung aller Feuchtigkeit möglich war, indem bei der Gegenwart des Wassers eine blose salzsaure Verbindung mit dem Metalloxyd entstand.

Es ist also kein Zweifel, daſs nach Davy nur die hornartige Masse als eine Verbindung der Chlorine

mit dem Silber, jenes weifse Pulver hingegen als eine Verbindung der Salzsäure mit dem Silberoxyd anzusehen sey. Da nun aber alle die bisherigen Beobachter ihre Versuche über die Schwärzung des Hornsilbers nur mit dem pulverulenten salzsauren Silber angestellt haben, so ist diese Erklärung des Hrn. Verf. durchaus unanwendbar.)

§. 11.

Aufser diesem haben Meyer *) Bökmann, Mifs Fulham, Rumford, Juch **) v. Göthe ***) Seebeck ****) und Pfaff *****) in ihren Versuchen über die Wirkung des Lichts einiges, welches in mehr oder weniger Beziehung mit unserm Gegenstand steht, angegeben, welches wir in der folgenden 2ten Abtheilung darzustellen Gelegenheit finden werden.

§. 12.

Um von den Angeführten einen Ueberblick zu geben, soll folgende tabellarische Uebersicht der verschiedenen Angaben und Ansichten über dieses Phänomen der Schwärzung des Hornsilbers, diese erste Abtheilung beschliefsen.

1) Ueber den Grund dieser Erscheinung an und für sich.

a) Die Färbung des Hornsilbers ist eine theilweise Reduction desselben, nach Scheele, Sennebier, Vassali, Ritter und Heinrich.

b) Diese Schwärzung ist ein Freiwerden von Silberoxyd, nach Berthollet, Bucholz und Gilbert.

c) Nach Link hingegen besteht sie in einem blosen Lockerwerden der Verbindung des Silbers mit dem Sauerstoff.

---

*) Dessen chemische Versuche u. s. w. S. 197.

**) Scherers Journal der Chemie.

***) Dessen zur Farbenlehre 1 Th. §. 680.

****) Daselbst Th. 2. S. 716. u. f.

*****) Dess. Newtons Farbentheorie u. s. w. S. 173.

d) Nach Ritter entsteht zugleich mit der Reduction des einen eine Oxydation des andern Theils; jenes auf, dieses unter der Oberfläche, und diese Erscheinung ist ein electrisch galvanischer Prozefs.

2) Ueber die Erscheinungen, welche dabei Statt finden:

a) Mit diesem Schwärzen entweicht zugleich Salzsäure, nach Scheele, Sennebier, Berthollet, Heinrich und Bucholz.

b) Die freiwerdende Salzsäure wird nicht entwickelt, sondern durch die Zersetzung des Wassers erst aus der Verbindung der Chlorine (des Hornsilbers) mit dem Wasserstoff des Wassers gebildet, nach Gilbert.

c) Bei dieser Veränderung erleidet daher das Hornsilber einen bedeutenden Gewichtsverlust, nach Vassali. Nach Link hingegen findet diefs nicht Statt, wenigstens kann nichts darüber ausgemittelt werden, weil das Hornsilber stark hygroscopisch wirkt.

3) Ob diese Erscheinung ausschliefslich Wirkung des Lichts sey.

a) Das Licht allein nicht, aber die Wärme bewirkt das Schwärzen des Hornsilbers, nach Scheele, Sennebier, Vassali, Heinrich und Bucholz. Nach Vassali wird jedoch diese Wirkung des Lichts durch die Wärme beschleunigt.

b) So wie das Licht bringt auch die Wärme diese Erscheinung hervor, nach Berthollet. Nach Link wird blos durch eine hohe Temperatur eine ähnliche Wirkung wie durch Licht hervorgebracht.

c) Die Färbung (durch das Licht) geschieht in wenigen Minuten, selbst bei einer Kälte von 5°R. nach Link.

d) Nach Ritter hingegen wird bei der Temperatur von 0°R. nicht nur jede Färbung gehindert, sondern so-gar das bereits geschwärzte mehr oder weniger gebleicht, und diese Erscheinung ist daher nach ihm ausschliefsliche Wirkung der Wärme.

c) Auch ein Luftzug bewirkt das Schwärzen des Hornsilbers nach Berthollet. Nach Ritter ist diefs nicht die Wirkung des Luftzugs, sondern des Blasebalgs, wodurch er erregt wird, in so fern derselbe beim Feuer bereits gebraucht worden ist und Kohlenstaub von sich giebt.

4) Ueber das Vorhandenseyn des Wassers.

a) Die Gegenwart des Wassers befördert und beschleunigt diese Erscheinung nach Scheele und Berthollet.

b) Das Wasser ist absolut nöthig und ohne dasselbe könnte dieses Phänomen nicht Statt finden nach Link Ritter und Gilbert.

5) Unter welchen Flüssigkeiten diese Erscheinung sonst noch erfolgt.

a) Unter Wasser nach der übereinstimmenden Beobachtung aller.

b) Auch unter Salzsäure und oxydirter Salzsäure nach Link.

c) Unter Salpetersäure hingegen erfolgt keine Schwärzung, nach Scheele uud Heinrich.

d) Auch nicht unter Schwefelsäure nach Link.

e) Unter Weingeist erfolgt sehr langsam eine ganz geringe Färbung, nach demselben.

6) Ueber die verschiednen Arten des Lichts, welche diese Veränderung zu bewirken vermögen.

a) So wie das Tageslicht bewirkt auch das Flammen- und Mondlicht ein geringes Färben, nach Vassali und Heinrich.

b) Nach Link hingegen geschieht durch diese Arten des Lichts keine Färbung.

c) Auch die farbigen Lichtstrahlen des Prismas bringen diese Färbung hervor, und zwar am stärksten der

blaue und am schwächsten der rothe Strahl, nach Scheele, Sennebier und Heinrich.

d) Nach Ritter ist an der Seite des blauen die Hydrogavation und an der des rothen die Oxydation, und zwar ist diese Wirkung nicht mit diesen Farben begränzt, sondern aufser dem Farbenbild in den unsichtbaren Strahlen am stärksten.

7) Ueber die Auflöslichkeit des geschwärzten Hornsilbers in Ammoniak.

a) Das Ammoniak löset von dem geschwärzten Hornsilber nur einen Theil auf, der unaufgelöste Theil (ein schwarzes Pulver) wird von der Salpetersäure mit Zersetzung derselben aufgelöst nach Scheele.

b) Das geschwärzte wie das ungeschwärzte Hornsilber ist in Ammoniak gleich gänzlich auflöslich, nach Berthollet.

Ueber die
Wirkung des Lichts auf das Hornsilber.

ZWEITE ABTHEILUNG *).

Darstellung eigener Versuche und Beobachtungen.

Um vollkommenen Aufschlufs über diese Erscheinungen zu erhalten, ist es nöthig, einiges über die physischen und chemischen Eigenschaften des Hornsilbers vorauszuschicken, und zu diesem Ende auch die zwei Substanzen, welche man bis jetzt unter dem Namen Hornsilber begriffen hat, genau zu unterscheiden.

Der weifse Präcipitat, welcher entsteht, wenn in eine Silberauflösung Salzsäure oder eine Auflösung eines salzsauren Salzes gegossen wird, und welcher nach unserer gegenwärtigen Ansicht als eine Verbindung der Salzsäure mit dem Silberoxyd angesehen wird, heifse: *salzsaures Silber*. Diejenige Substanz hingegen, welche durch das Schmelzen des salzsauren Silbers erhalten wird, heifse ihrer physischen Eigenschaft wegen, Hornsilber.

*) Vorgelesen in der physikalischen Sektion der schles. Ges. f. V. K. den 17. Febr. 1813.

§. 13.

Physische Eigenschaften,

a. Des salzsauren Silbers.

1) In dem Augenblick als diese Verbindung aus der Silberauflösung durch Salzsäure gebildet wird, ist sie schneeweifs, fällt, nach Verhältnifs der Koncentration der Silberauflösung und der Salzsäure in gröfsern oder kleinern Flocken zu Boden, und wird daher dem geronnenen Käse nicht mit Unrecht verglichen.

2) Wird dieser Niederschlag vor dem Lichte geschützt, sorgfältig ausgesüfst *) und in einer mäfsigen Wärme getrocknet, so behält er diese weifse Farbe unverändert und läfst sich auch noch so sehr getrocknet leicht pulvern.

3) Bei einer den Siedpunkt des Wassers nicht sehr übersteigenden Temperatur hingegen nimmt diese Substanz eine innigere Kohäsion an, und läfst sich dann sehr schwer oder gar nicht pulvern. Zugleich entwickelt sie bei dieser Temperatur einen eigenthümlichen, stark brenzlichten Geruch. Ueber die Farbenveränderung, welche dabei auch statt findet, in der Folge.

4) Dieses Präparat hat einen eigenthümlichen mulferigten Geruch, und einen unangenehmen bittern Geschmack.

b. Physische Eigenschaften des Hornsilbers.

1) Bei einer Temperatur, welche den Siedpunkt des Quecksilbers nicht sehr übersteigt, schmilzt das salzsaure Silber mit einer gelblich weifsen Farbe zu Hornsilber. Wird es im Flufs stärker erhitzt, so nimmt es eine dunkelrothe Farbe an, welche beim Erkalten und Erstar-

---

*) Der Beweis der vollkommenen Reinheit ist, dafs das letzte Aussüfswasser weder in der Salzsäure (als enthielte es Silbersalz) noch in der Silberauflösung (als enthielte es Salzsäure) irgend eine Trübung zu bewirken vermag.

ren in die frühere gelblich weiſse übergeht. In je dickerer Masse das Hornsilber gegossen wird, um so stärker ist auch diese gelbe Nuance wahrzunehmen; in dünnen Blättern hingegen verliert sich diese Farbe ganz und gar.

2) Das Hornsilber ist halb durchsichtig.

3) Besitzt einen Glasglanz, welcher sich dem Demantglanze nähert.

4) Hat weder Geruch noch Geschmack.

5) Es läſst sich sehr leicht mit dem Messer schneiden und besitzt in dünnen Blättern eine groſse Biegsamkeit.

6) Das specifische Gewicht ist = 5,560 — 5,620 ÷ 1,000 *).

§. 14.

Chemische Eigenschaften.

Aus einer Reihe interessanter Erscheinungen, welche diese Verbindungen durch Einwirkung auf andere Substanzen hervorbringen, und welche ich an einem andern Orte bekannt zu machen gedenke, hebe ich folgende aus, welche in näherer Beziehung mit unserer gegenwärtigen Untersuchung stehen.

1) *Ueber die Auflöslichkeit des salzsauren Silbers im Wasser.* Gewöhnlich wird nach Monets erster Angabe allgemein angenommen, daſs ein Theil salzsaures Silber in 4000 Theilen Wasser auflöslich sey. (Nach Monet ist das salzsaure Silber eigentlich in 1920 bis 1440 Theilen Wasser auflöslich, in einem Pfunde Wasser lösen sich nämlich 3—4 Gran auf). **) Dieser Annahme hat in neuerer Zeit Bucholz widersprochen, indem nach seinen

---

*) Das Hornsilber gehört daher zu den wenigen Substanzen, welche künstlich dargestellt eine gröſsere specifische Schwere, als die von der Natur erzeugten haben, indem das natürliche Hornsilber nur 4,757 (Brisson) bis 4,804 (Gilbert) specifisch schwer ist.

**) S. Monet über die Auflösung der Metalle und Maquer's chemisches Wörterbuch von Leonhardi Th. 3. S. 39.

Versuchen zur Auflösung eines Theils Silbers oft mehr als 60,000 Theile Wasser erforderlich wären *). Meine Versuche geben ein der Monet'schen Angabe sehr entsprechendes Resultat, nach welchem zur Auflösung eines Theils reinen salzsauren Silbers 2000 Th. Wasser von der gewöhnlichen Temperatur erforderlich sind **).

2) *Ueber die Auflöslichkeit in Salzsäure.*

Concentrirte Salzsäure über gefeiltem Hornsilber gekocht,

---

*) Eine Quantität Flüssigkeit, welche nach dem angegebenen Verhältnifs (= 1 . 1000, oder = 1 : 1920), $2\frac{1}{2}$ Gran salzsaures Silber aufgelöset enthalten sollte, hatte nach Bucholz Versuchen nur $\frac{1}{3}$ Gran aufgelöst, und selbst bei dieser Quantität war noch ein bedeutender Antheil des präcipitirenden Reagens, nämlich Schwefel (aus dem Spiritus Beguini) S. dessen Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie. Heft 2. Seite 12. —

**) Die bedeutende Abweichung dieses Resultats von der des Hrn. Bucholz, ist dadurch erklärbar, dafs die Auflösung, welche ich untersuchte, vollkommen mit salzsaurem Silber gesättigt war. Das Wasser stand nämlich mehr als 6 Wochen über salzsaurem Silber, und wurde täglich mehrere mal geschüttelt; da hingegen B. blos die Salzlauge und das Absüfswasser seiner Untersuchung unterwarf, wobei es begreiflich ist, dafs diese Flüssigkeit, welche das salzsaure Silber gleichsam nur berührte, nicht mehr als $\frac{5}{6}$ oder eigentlich $\frac{5}{12}$ von der Menge aufgenommen hatte, die sie nach der Bestimmung 1:4000 oder richtiger 1:2000 hätte aufnehmen können, auch ist der Spirit. Beguini schwerlich dazu geeignet, alles aufgelöste salzsaure Silber niederzuschlagen. Die Methode, die ich befolgte, um die Quantität des in Wasser aufgelösten salzsauren Silbers zu bestimmen, ist übrigens dieselbe, deren ich mich bei der Bestimmung der Auflöslichkeit des Arseniks in Wasser bedient habe. S. Schweiggers Journal für Chemie und Physik. Bd. V. S.

löst $\frac{1}{700}$ auf, wovon jedoch der gröfste Theil beim Erkalten sich niederschlägt.

3) In Ammoniak ist das salzsaure Silber sowohl als das Hornsilber leicht auflöslich. Nach Verschiedenheit der Stärke des kaustischen Ammoniakliquors, sind zur Auflösung eines Theils 40 — 60 Th. erforderlich.

4) Eine merkwürdige bisher ganz übersehene Eigenschaft des salzsauren Silbers ist, dafs wenn es geschmolzen wird, es nicht gänzlich in Hornsilber übergeht, sondern zugleich mit dem Hornsilber, eine lockere schwarze Masse bildet, welche auf diesem schwimmt. Es ist dies bei dem am sorgfältigsten ausgesüfsten salzsauren Silber der Fall, und durchaus unabhängig von der Beschaffenheit der Gefäfse, in welchen das Hornsilber schmilzt (so dafs diese von dünnem oder dicken Glase seyn können) und von dem Grad der Hitze, welchem man die Gefäfse aussetzt.

§. 15.

Genauere Bestimmung der Farbenmetamorphose, welche die Silbermuriate durch das Licht erleiden.

1) Das schneeweifse, oft kreidenweifse Silber wird zuerst blaulich grau, und nimmt allmählich an Intensität dieser Farbe zu, bis sich die graue Nuance gänzlich verliert und die braune an die Stelle tritt. Das Präparat erscheint dann bräunlich blau. Durch fortgesetzte Einwirkung des Lichts wird diese Farbenmischung immer dünkler, bis zuletzt das Blaue von einem Roth verdrängt wird und ein röthlich Braun zum Vorschein kömmt, was nach Verschiedenheit (des hygrometrischen Zustandes) der Luft aus dem anfangs dunkeln in das lichte Röthlichbraun übergeht, welche Farbe alsdann dem Präparat entweder unverändert bleibt, oder durch fernere Einwirkung des Lichts aus der lichten in die frühere dunkle Nuance zurückkehrt. Nach der Beschaffenheit des Präparats (d. h. nach dem verschiedenen Grade der Reinlichkeit bei der

Bereitung und dem Aussüfsen desselben) findet auch eine Veränderung in dieser angegebenen Normal-Metamorphose statt. So erscheint nicht selten das Rothe früher als das Blaue, und die letzte unveränderliche Farbe, ist alsdann eine Mischung von Violet und Braun. Bei einem Präparat, welches einen Ueberflufs an Salzsäure hatte, und in grofsen Stücken schnell getrocknet worden war, brachte *auch das Sonnenlicht nicht eher eine Färbung hervor, als bis es nafs gemacht wurde;* auch zeigte sich bei der Farbenscale die blaue Nuance gar nicht. Als dasselbe Präparat anfangs unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, hernach aber getrocknet und der fernern Einwirkung des Lichts überlassen wurde, war die letzte Färbung graugelb.

2) Die Farbenverwandlung des geschmolzenen Hornsilbers ist constanter als die des salzsauren Silbers, weil es beinahe immer von gleicher Natur erhalten wird. In dünnen Spänen geschnitten (in dicken Massen gegossen kann man die Färbung nicht gut beobachten) erscheint zuerst ein sanftes Roth. Diesem gesellt sich ein Blau bei, so dafs die Farbe des Hornsilbers nunmehr ein Violet wird, welches sich immer mehr dunkelt, und in ein Violetgrau, aus diesem aber zuletzt so wie das salzsaure Silber in ein Bräunlichroth übergeht. Geschieht diese Färbung unter Wasser, so bekömmt diefs Präparat, bei der Trocknung und fernern Einwirkung des Lichts eine graue Farbe, welche sich dem Silbergrau nähert. Mit dieser Färbung erleidet übrigens das Hornsilber so manche Veränderungen seiner physischen Eigenschaften, indem es den Glanz, die Durchsichtigkeit, und die Biegsamkeit verliert.

§. 16.

Ueber die Wirkung der Wärme auf die Silbermuriate in Rücksicht der Farbenveränderung.

Um auszumitteln, ob die Färbung nach Berthollet u. a. auch wohl gar mit von der Wärme, oder, nach Ritter einzig

und allein von derselben herrühre, oder vielmehr die frühere Ansicht Scheele's, nach welchem diese Färbung blose Wirkung des Lichts und nicht der Wärme ist, die richtigere sey, stellte ich folgende Versuche an:

1) Reines weifses salzsaures Silber wurde mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, und erlitt nicht die geringste Färbung.

2) Als eine Wiederholung des Scheelischen Versuchs liefs ich weifses salzsaures Silber, durch mehrfache Hüllen ungeleimten Papiers vor dem Lichte geschützt, mehrere Monate hindurch, auf dem warmen Ofen liegen, und um Ritter's Einwendung zu entgehen, als erfolgte hier deshalb keine Färbung, weil keine Feuchtigkeit zugegen sey, wurde das salzsaure Silber durch das ungeleimte Papier hindurch täglich stark befeuchtet. Dennoch aber zeigte sich nicht die geringste Färbung.

3) Um mich ferner zu überzeugen, dafs die Färbung durch das Licht unabhängig von dem Einflusse der Wärme sey, setzte ich dieses Präparat bei einer Kälte von — 16 bis — 18° R. dem schwachen Tageslicht aus und in wenigen Minuten hatte es die Farbenscale bis zum Dunkelviolet durchlaufen.

4) Da inzwischen nach der Aussage meines verehrten Freundes des Hrn. Prof. Link dieses Präparat bei einer bedeutend hohen Temperatur dennoch einige Färbung erleidet, so setzte ich einige Stücke weifses salzsaures Silber in einer Sandkapelle einer Temperatur von ungefähr 160° R. aus und fand, dafs es bei einer innigen Cohäsion auch eine röthlichgraue Farbe angenommen hatte *). Diese

---

*) Um jede Einwirkung des Lichts abzuhalten, wurde das Glas mit dem salzsauren Silber in eine weite Sandkapelle gestellt und mit einem Graphitkegel bedeckt, sodann aber die ganze Kapelle bis über den Tiegel mit Sand gefüllt. Ein Thermometer in den Sand gesteckt zeigte mir die beabsichtigte Temperatur an.

Färbung zeichnete sich jedoch darin wesentlich von der durch das Licht aus, dafs sie *nicht blos auf der Oberfläche* sondern *durch die ganze Masse* war.

5) Dieselben Versuche (1—4) mit Hornsilber angestellt, geben ganz gleiche Resultate, nur dafs bei dem Versuche von 4. das Hornsilber durchaus ungefärbt blieb, welche Temperatur ich ihm auch geben mochte *)

6) *Vassali's* Angabe dafs durch Wärme die färbende Kraft des Lichts erhöhet wird, fand ich vollkommen bestätiget; dagegen:

7) Durchaus ungegründet ist, was *Ritter* zu Gunsten seiner Ansicht angegeben hat, dafs nämlich das vollkommen geschwärzte, salzsaure Silber durch Kälte gebleicht werde.

8) Eine sehr merkwürdige und aus dem Resultat von 6 durchaus nicht vorherzusehende Erscheinung hatte ich, als ich Hornsilber in einem Kolben von sehr dünnem weifsem Glase durch eine Lampe im Flusse erhielt und dem unmittelbaren Einflufs des Sonnenlichts aussetzte; es erfolgte durchaus keine Färbung, und zwar blieb nicht nur das wirklich geschmolzene Hornsilber durchaus ungefärbt, sondern es war diefs auch mit dem am Halse des Kolbens haftenden der Fall, welches nicht zum Flusse gekommen war.

Ich glaube mich diesem nach zu folgenden Resultaten berechtigt.

1. *Das Licht ist, einzig und allein die wirkende Ursache des Silbermuriats.*

---

*) Bei Prüfung dieses Versuches mufs ich angeben, dafs das Hornsilber nicht etwa auf Papier gelegt werden darf, wie Vassali bei seinen Versuchen gethan hat, weil, bei einer so hohen Temperatur, das Papier ohne sich noch sichtlich zu bräunen, dennoch schon eine Zersetzung erleidet und dem Hornsilber eine bräunliche Farbe mittheilt: vielmehr mufs man sich bei diesen und ähnlichen Versuchen, um vor Täuschung sicher zu seyn, gläserner oder porzellanener Gefäfse bedienen.

2. *Die Wärme ist an und für sich unvermögend eine gleiche Wirkung hervorzubringen. Diejenige Färbung, welche das salzsaure Silber (nicht aber das Hornsilber) bei einer hohen Temperatur erleidet mufs daher wesentlich von der durch das Licht verschieden seyn.*
3. *Dennoch befördert eine erhöhte Temperatur die Farbenveränderung durch das Licht.*
4. *Diefs ist übrigens nur so lange der Fall, als das Hornsilber nicht zum Flusse kömmt, denn bei einer solchen Temperatur wird nicht nur die Wirkung des Lichts nicht befördert, sondern absolut verhindert* *).

§. 17.

Ist bei diesem Phänomen die Gegenwart des Wassers durchaus nöthig oder nicht? und unter welchen Flüssigkeiten findet im letztern Falle die Färbung eben so wie unter Wasser statt?

Dafs diese Erscheinung unter Wasser rascher von Statten gehe als in der Luft, ist bereits von mehreren beobachtet worden, und hat sich in meiner Untersuchung vollkommen bestätigt, aber daraus folgt noch nicht, dafs das Wasser absolut nöthig sey, wie es nach den Theorien, welche Ritter und Gilbert über dieses Phänomen aufgestellt, der Fall seyn müfste.

Da alle bisherigen Beobachter mit dem salzsauren Silber experimentirt hatten, und es in der That sehr schwer hält, diesem Präparat jeden Gehalt an Wasser zu entziehen, so konnte

---

*) Es ist auffallend, dafs die Herren Gay-Lussac und Thenard in ihrer Untersuchung „über die Wirkung des Lichts auf chemische Erscheinungen“ das Phänomen der Schwärzung des Hornsilbers ganz unerwähnt lassen, da doch gerade dieses dem aus ihren Untersuchungen hervorgegangenen Resultate offenbar widerspricht, dafs nämlich die Wirkung des Lichts mit der der Wärme identisch sey. S. Recherches physico-chimiques T. II. p.

in allen Fällen, wo auch ohne alles (äufserlich hinzutretende) Wasser die Färbung vor sich gegangen war, der Grund derselben in dem Wassergehalt des Präparats gesucht werden. Ich nahm daher zu meinen Versuchen Hornsilber, weil man dieser Substanz unmöglich einen Wassergehalt zuschreiben kann. Schon die Beobachtung, dafs dieses Präparat ohne Rücksicht auf den Stand des Thermometers und die hygrometrische Beschaffenheit der Luft wenigstens nach der angegebnen Verschiedenheit vom Schmelzpunkte des Hornsilbers bis zu — 18°R. durch das Licht gefärbt wird, flöfste grofsen Verdacht gegen die Richtigkeit der Annahme ein, dafs die Gegenwart des Wassers absolut nöthig sey. Den sichersten Aufschlufs aber gaben mir folgende Resultate.

1) So wie unter Wasser setzte ich auch unter andern farbenlosen Flüssigkeiten, namentlich unter verschiedene Säuren (worunter auch Schwefel- und Salpetersäure) unter Alkohol, Aether und Nufsöl, das Hornsilber der Wirkung des Lichts aus, und *in allen Fällen wurde es vollkommen bis zum hellen Rothbraun gefärbt.* Der ganze Unterschied war in Rücksicht der erforderlichen Zeit, so dafs es am schnellsten unter Wasser und am langsamsten unter Nufsöl die Farbenscale durchlief.

Wenn demnach Scheele unter Salpetersäure keine Färbung wahrnahm, so kann der Grund nur der seyn, dafs er sich entweder keiner farbenlosen sondern vielleicht der gefärbten (rauchenden) Säure bedient oder dafs er das Präparat dem Einflufs eines trüben Lichtes nicht lange genug ausgesetzt hatte. Eine gleiche Bewandnifs hat es mit der Beobachtung des Hrn. Prof. Link, nach welcher unter Schwefelsäure keine Färbung erfolgte. (Es verdient in dieser Hinsicht bemerkt zu werden, dafs die geringste Färbung in den Flüssigkeiten, unter welchen die Silbermuriate dem Lichte ausgesetzt werden, die Färbung derselben sehr schwächen oder auch ganz verhindern.)

2) Auf einer Schaale voll glühendes salzsaures Kalks setzte ich einen kleinen umgestürzten Tiegel, und legte auf den Boden desselben Späne von frisch bereitetem ungefärbten Hornsilber. Die Schaale selbst stand in einer

Schüssel voll Quecksilber, über welche eine Glocke von klarem weifsen Glase gestürzt war. Alles dieses geschah in einer ganz finstern Kammer, bei dem schwachen Schimmer einer Lampe, so dafs diese Vorrichtung so lange allem Lichte sorgfältig entzogen wurde, bis der salzsaure Kalk erkaltet war, und daher alle Feuchtigkeit der unter der Glocke enthaltenen Luft wahrscheinlich angezogen hatte. Als nunmehr dieser Apparat dem Tageslicht ausgesetzt wurde, so erfuhr das Hornsilber die gewöhnliche Färbung, welche jedoch nur bis zum Violeten ging.

Ich glaube mich diesemnach zu dem Resultate berechtigt, *dafs die Gegenwart des Wassers zu der Farbenveränderung, welche das Hornsilber durch das Licht erleidet, nicht absolut nöthig sey,* ob es gleich diese Wirkung sehr erleichtert und beschleunigt.

§. 18.

Geht mit dieser Färbung eine wesentliche (qualitative) Veränderung dieser Präparate vor? und äufsert sie sich auch durch verändertes Gewicht?

Die Entdeckung Scheele's, nach welcher mit diesem Phänomen auch das Freiwerden von Salzsäure verbunden ist, beruht auf einem so einfachen und leichten Versuch, dafs jeder, welcher sich nur die Mühe nehmen will, ihn zu wiederholen, gewifs von der Richtigkeit des Resultats sich überzeugen wird. Es wäre daher überflüssig die Versuche, welche ich in dieser Hinsicht angestellt habe, näher zu erörtern. Nur folgende glaube ich anführen zu dürfen, weil durch sie die Beobachtung Scheele's wo möglich noch einen höhern Grad von Gewifsheit erhält.

1) Sorgfältig ausgesüfstes und keine Spur von Salzsäure gebendes weifses salzsaures Silber wurde in zwei Stöpselgläser vertheilt, und mit reinem destillirten Wasser übergossen. Aufserdem wurden in das Glas *A* noch einige Tropfen salpetersaure Silberauflösung gethan. Um jede Einwirkung von der äufsern Luft abzuhalten, wurden die ohnehin gut eingeriebenen Stöpselgläser auch

noch sorgfältig versiegelt. So vorbereitet setzte ich nun das eine Glas *A* dem Einflufs des Lichts aus, während das zweite *B* in einer finstern Kammer sorgfältig dem Lichte entzogen wurde. Das dem Lichte ausgesetzte Glas wurde täglich einigemal geschüttelt, das im finstern aufbewahrte bei diesem Schütteln auch täglich in ein Gefäfs mit warmen Wasser von 30—40°R. gesetzt. Nach 14 Tagen zeigte das Wasser, welches über dem, der Einwirkung des Lichts ausgesetzt gewesenen salzsauren Silber (im Glase *A*) gestanden hatte, ungeachtet der in ihm enthaltenen Silberauflösung, so viele freie Salzsäure, dafs ein einziger Tropfen schon einen starken Präcipitat in einer Silberauflösung bewirkte, während das Wasser im zweiten Glase *B*, nach Verlauf von 8 Wochen, nicht eine Spur von Salzsäure enthielt.

2) Derselbe Versuch mit Hornsilber gab dasselbe Resultat.

Aus diesen Versuchen geht das sichere Resultat hervor, dafs bei dem Schwärzen der Silbermuriate dem darüber stehenden Wasser Salzsäure mitgetheilt wird. Aber man kann daraus noch nicht den Schlufs machen, dafs diese Salzsäure von dem salzsauren Silber herrühre; denn das Licht könnte wohl an und für sich in dem Wasser Salzsäure erzeugen, wie es in neuern Zeiten von einem unserer verdienstvollsten Chemiker sehr wahrscheinlich gemacht worden ist *). Nachdem ich mich daher früher überzeugt hatte, dafs dem nicht also sey, sondern dafs in den Fällen, bei welchen reines Wasser, wenn es einige Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen war, auf Silberauflösung, als enthielte es Salzsäure, reagirt, dieses nicht von der unmittelbar erzeugten Salzsäure, sondern von den aus der Luft in dasselbe gekommenen organischen Theilen herrühre, so schritt ich zum nähern

*) Dem sel. Hofapotheker Meyer. S. Schweigger's Iourn. für Chemie und Physik Bd. 1. S. 32 u. f. —

Beweiſs, daſs die Salzsäure vom Silbermuriat herrühren müsse, zu folgendem

3) Versuche. Statt des Wassers lieſs ich über dem Silbermuriat Alkohol und Aether dem Lichte ausgesetzt stehen, und es zeigte sich, daſs auch diese Flüssigkeiten, so wie reine Salpetersäure während des Schwärzens des Silbersalzes, Salzsäure annahmen. Nachdem durch diese Versuche die Angabe Scheele's von dem Freiwerden der Salzsäure vollkommen bestätigt war, so untersuchte ich ferner, ob nicht nebst der Salzsäure auch Sauerstoff, entweder isolirt oder in Verbindung mit derselben als oxydirte Salzsäure, freiwerde, wie es, wenn dieses Phänomen eine Reduction des Silbers wäre, der Fall seyn müſste.

Ich setzte daher:

4) trocknes, weiſses, salzsaures Silber in einer gläsernen Reibschale den Sonnenstrahlen aus, und zwar so, daſs es von Zeit zu Zeit gerieben, und so der Wirkung des Lichts immer eine neue Oberfläche dargereicht wurde. Nachdem das Licht 5—10 Minuten darauf gewirkt hatte, war der Geruch der sich entwickelten oxydirten Salzsäure sehr stark und nicht zu verkennen. Es hielt auch so lange an, als das Licht verhältniſsmäſsig noch eine bedeutende Färbung hervorbrachte.

5) Derselbe Erfolg ergab sich, wenn dieses Präparat dem schwachen Tageslicht ausgesetzt wurde; nur erfordert es weit mehr Zeit, wenn die sich entwickelnde oxydirte Salzsäure durch den Geruch wahrnehmbar werden soll.

6) Aber keine Spur von oxydirter Salzsäure ist wahrzunehmen gewesen, wenn die Silbermuriate auch einer noch so hohen Temperatur ausgesetzt waren.

7) Ganz genau dasselbe (4—5) findet auch beim Wasser statt, wenn es in einem sorgfältig verschlossenen Gefäſse über Silbermuriat stehet. Nachdem nämlich dieses Präparat unter diesen Umständen 8—14 Tage unter öfterem Umschütteln gestanden hatte, so war beim Oeffnen des Glases der Geruch von oxydirter Salzsäure sehr stark. Berthollet hat bei seiner Untersuchung dieses während des

Schwärzens über salzsaurem Silber gestandenen Wassers, gerade dieses eigentliche Kennzeichen eines Gehalts an oxydirter Salzsäure, nämlich den Geruch, nicht berücksichtigt, während er zu anderen Prüfungsmitteln seine Zuflucht nahm, welche ihm unter solchen Umständen ein negatives Resultat gegeben hatten. Nach seinen Beobachtungen soll nämlich ein solches Wasser weder das blaue Lackmuspapier bleichen, noch auch mit Natrum ein überoxydirtes salzsaures Salz zu bilden im Stande seyn. Inzwischen, wenn diefs auch der Fall wäre, so könnte es in der geringen Quantität der oxydirten, gegen die, der gemeinen Salzsäure, welche in diesem Wasser vorhanden ist, gegründet seyn, indem die (im Wasser) gebildete oxydirte Salzsäure, durch die Wirkung des Lichts zersetzt, und in gemeine Salzsäure verwandelt wird; eine Erscheinung, welche der berühmte Berthollet selbst zuerst beobachtet hat. Dem ist jedoch nicht also, sondern:

8) Es bleicht dieses Wasser (vorausgesetzt, dafs die Quantität des darunter dem Lichte ausgesetzten Hornsilbers, bedeutend ist, und etwa den 4. oder 3. Th. des Wassers dem Raume nach beträgt, auch die Flasche genau verschlossen war) gar wohl die Pflanzenfarben, denn Lackmus- und Kurkumapapier wurden darin ganz entfärbt: mit der Bildung des überoxydirten salzsauren Salzes hingegen könnte nur bei der Anwendung einer sehr grofsen Quantität Hornsilbers der Versuch gelingen.

9) Das Hornsilber entwickelt weit langsamer und sparsamer die oxydirte Salzsäure. Indessen gelang es mir durch folgende Verrichtung, sie aus diesem Präparat ohne Hinzuthun des Wassers darzustellen.

Es wurde nämlich eine Quantität (10 Grammen) reines Hornsilber fein gefeilt, in einen Kolben von weifsem sehr dünnen Glase gethan, und nachdem der Hals zuerst mit einem Korkpfropfen und dann mit Blase sorgfältig verschlossen war, dem Lichte ausgesetzt; dabei täglich mehreremal umgeschüttelt, um den Lichte eine neue

Oberfläche darzureichen. Nach Verlauf von 4 Wochen öffnete ich den Kolben, und nahm nicht nur einen sehr starken Geruch von oxydirter Salzsäure wahr, sondern fand auch den Pfropfen ganz morsch und zerbrechlich, wie es gewöhnlich bei der Einwirkung der oxydirten Salzsäure zu geschehen pflegt. Merkwürdig war hiebei, dafs der Propfen nicht weifs oder gelb gefärbt wurde, wie es sonst bei oxydirter Salzsäure der Fall ist, sondern seine Farbe unverändert behalten; wahrscheinlich wegen Mangel an Feuchtigkeit, welche nach Davy zum Bleichen der Farbe absolut nöthig ist.

Es versteht sich wohl von selbst, dafs die Silbermuriate, so wie unter Wasser, auch unter andern Flüssigkeiten dem Lichte ausgesetzt, nicht gemeine sondern oxydirte Salzsäure entwickeln. Besonders auffallend und überzeugend ist jedoch dieser Erfolg, wenn diese Präparate unter Salzsäure und Alkohol durch das Licht geschwärzt werden. Wird nämlich

10) weifse (farbenlose) Salzsäure über Hornsilberfeile gegossen und dem Lichte ausgesetzt, dann sieht man, dafs zu gleicher Zeit, als sich das Präparat färbt, auch die Salzsäure eine gelbliche Farbe annimmt, welche immer stärker und gesättigter wird und endlich in eine Gelblichgrüne übergeht. So wie diese Farbe so zeigt auch das übrige Verhalten, dafs diese Säure mit oxydirter Salzsäure stark imprägnirt sey.

11) Der Alkohol zeigt sowohl durch den Geruch als durch den Geschmack einen Gehalt an Salzäther an, und es bedarf wohl nicht erst erwähnt zu werden, dafs diefs nicht die Wirkung der gemeinen sondern der oxydirten Salzsäure sey.

Ich glaube mich demnach zu dem Resultat berechtigt, dafs: *bei der Färbung der Silbermuriate durch das Licht nicht wie man bisher allgemein angenommen hat gemeine, sondern oxydirte Salzsäure frei wird.* Was nun noch die Frage betrift, ob die Veränderung, welche das Licht auf die Silbermuriate hervorbringt, auch durch eine Gewichtsveränderung nachgewie-

sen werden könne, so haben von den in der ersten Abtheilung angeführten Beobachtern, blos zwei sorgfältige Rücksicht darauf genommen, nämlich Vassali und Link: ersterer erhielt ein bejahendes, letzterer ein verneinendes Resultat. Für die Richtigkeit des letztern spricht, aufser der Sorgfältigkeit in der Beobachtung noch der Umstand, dafs das salzsaure Silber, wenn auch nicht zu den hygroscopischen doch zu denjenigen Substanzen gehört, die das Wasser mit grofser Kraft zurückhalten, so dafs, wenn auch bei der Färbung durch das Licht ein Gewichtsverlust erfolgt, es zweifelhaft bleibt, ob dieser von der chemischen Veränderung des Silbermuriats selbst, oder von einem Verlust an Wasser herrühre. Vassali hat zwar bei diesen seinen Versuchen das salzsaure Silber vorher sorgfältig zu trocknen sich bemühet, aber es ist noch sehr zweifelhaft, ob er seinen Zweck vollkommen erreicht hat und ob er überhaupt zu erreichen ist. Ich wählte daher zu diesem entscheidenden Versuch

12) reines ungefärbtes Hornsilber und der angeführte Versuch *) gab mir das sichere Resultat, dafs 10 Grammen Hornsilberfeile während der vierwöchentlichen Einwirkung des Lichts 0,02 Gramme an Gewicht verloren.

Das Hornsilber leidet demnach mit der Farbenveränderung einen Gewichtsverlust von wenigstens $\frac{1}{500}$ der angewandten Quantität *) und man kann zu dem obigen Resultat noch hinzufügen:

Dafs bei diesem Phänomen das Silbermuriat, so viel an Gewicht verliert, als die freiwerdende oxydirte Salzsäure beträgt.

---

*) Es versteht sich von selbst, dafs diese Angabe, blos relativ für den aufgestellten Vers. ist, und dafs der Gewichtsverlust weit stärker ausgefallen wäre, wenn ich 1tens das Präparat noch länger dem Lichte ausgesetzt liefs, und wenn 2tens das Hornsilber feiner gefeilt gewesen wäre, als in meinen Versuchen der Fall war, so dafs das Licht auf eine gröfsere Masse hätte einwirken können.

§. 19.

Wodurch unterscheidet sich das weiſse ungefärbte von dem gefärbten Silbermuriat?

Wer bloſsen Schlüssen viel zu vertrauen gewohnt ist, der würde diese Frage, schon aus den bisherigen Untersuchungen, für vollkommen beantwortet halten; denn da die Silberpräparate während des Schwärzens oxydirte Salzsäure entwickeln, so muſs sich metallisches Silber darstellen, und zwar gleichviel, man mag diese Präparate, nach der bisherigen Annahme, als Verbindungen der Salzsäure mit Silberoxyd, oder nach Davy's Ansicht als Verbindungen der oxydirten Salzsäure mit metallischem Silber betrachten. Das geschwärzte Muriat unterschiede sich demnach von dem ungeschwärzten, durch einen Gehalt von freiem, nicht mit Salzsäure gebundenen, Silber. Aber ich wollte nicht durch Schlüsse, sondern durch das Experiment meine Untersuchungen fortsetzen, und die anzuführenden Versuche werden einen neuen Beweis geben, wie sehr man im Gebiete des Experimentirens jeden auch noch so wahrscheinlichen Schluſs zu vermeiden hat.

1) Vollkommen geschwärztes salzsaures Silber wurde mit Salzsäure übergossen, und mehrere Wochen lang in Digestion gestellt: es erfolgte durchaus kein Entfärben, sondern bloſs eine geringe Auflösung des Muriats selbst.

2) Denselben negativen Erfolg hatte ich auch, als ich auf das gefärbte salzsaure Silber verdünnte Schwefelsäure einwirken lieſs, nur fand hier auch nicht die geringste Auflösung des Muriats Statt.

Aus diesen beiden Versuchen geht das sichere Resultat hervor, *daſs dieses Phänomen nicht im bloſsen Freiwerden von Silberoxyd bestehe,* wie Berthollet, Bucholz und Gilbert, in der irrigen Voraussetzung, daſs die entweichende Salzsäure gemeine, und nicht oxydirte Salzsäure sey, es geglaubt haben: indem das freie Silberoxyd in der Salz- oder Schwefelsäure hätte aufgelöst, und dadurch das geschwärzte Muriat entfärbt werden müssen.

3) Salpetersäure über ungefärbtes Muriat digerirt bewirkte weder die geringste Auflösung, noch sonst irgend eine Veränderung. Die einzige, welche die Salpetersäure selbst erleidet, ist die, daſs sie, so lange sie noch heiſs ist, trübe aussieht und erst beim Erkalten wieder klar wird, welches von einer unbedeutenden Menge aufgelösten Muriats herzurühren scheint.

4) Wurde dagegen Salpetersäure auf vollkommen geschwärztes Silbermuriat gethan, so bildete sich eine Silberauflösung: jedoch nur dann, wenn das Muriat vollkommen geschwärzt war, und besonders wenn die Färbung anfangs unter Wasser geschah; war sie hingegen nicht ganz vollendet, so löste die Salpetersäure kein Silber auf.

5) *Jn keinem Fall wurde das Muriat*, durch die Einwirkung der Salpetersäure entfärbt: nur dann wenn die Salpetersäure eine reichliche Silberauflösung bildete, wurde die Farbe etwas lichter, sonst aber blieb sie *unverändert*.

6) Das gefärbte Muriat ist nicht, wie das ungefärbte, in Ammoniak ganz auflöslich, sondern bleibt, auch bei dem noch nicht vollkommen gefärbten, ein Rückstand, welcher von einer, dem Silbergrau sich nähernden Farbe ist, in Salpetersäure sich ganz auflösen läſst, und mit derselben eine Silbersolution bildet.

Da nun diese Bildung der Silbersolution nach der Einwirkung des Ammoniaks mit demselben Präparat erfolgte, von welchem, vor dieser Einwirkung, die Salpetersäure nicht das geringste aufzulösen vermochte, so könnte man den Grund derselben in der Wirkung des Ammoniaks suchen, und zwar so, daſs dasselbe nicht das noch unzersetzte Muriat auflöse, und dadurch das durch das Licht reducirte Silber frei mache, welches sich dann mit der Salpetersäure zu einer Silbersolution verbinde, wie Scheele glaubt, sondern, daſs das Ammoniak selbst zum Theil zersetzend auf das Muriat einwirke und ein Theil Silber ausscheide.

Dagegen ist folgender Versuch:

7) Nachdem anhaltend ätzendes Ammoniak über ungefärbtes salzsaures Silber gekocht wurde, doch so, dafs ein Theil unaufgelöst zurückblieb, wurde Salpetersäure darauf gegossen und digerirt, aber die Salpetersäure zeigte keine Spur von aufgelöstem Silber.

Der Unterschied des gefärbten und ungefärbten Muriats besteht demnach darin, dafs:

1) *das ungefärbte in Ammoniak ganz auflöslich ist; das gefärbte aber nicht.*
2) *Das vollkommen anfangs unter Wasser gefärbte bildet mit der Salpetersäure eine Silberauflösung, welches bei dem ungefärbten nicht erfolgt.*
3) *Das noch nicht vollkommen gefärbte bildet ebenfalls mit der Salpetersäure eine Silberauflösung sobald das Ammoniak das in dieser Flüssigkeit auflösliche davon geschieden hat.*

§. 20.

Wie wirkt das Licht auf diese Präparate und von welcher Beschaffenheit ist das Product dieser Wirkung?

Es leidet, nach dem bisher angeführten, keinen Zweifel, dafs Scheele's Ansicht von der Natur und dem Wesen dieser Erscheinung vollkommen richtig sey. Das Licht wirkt nämlich hier desoxydirend und reducirt einen Theil des Muriats: daher das Freiwerden der oxydirten Salzsäure, und daher die Silbersolution, welche der Rückstand mit der Salpetersäure bildet, den das Ammoniak, bei der Auflösung des gefärbten Silbermuriats übrig läfst. Aber das Product dieser Färbung kann dennoch nicht als eine blofse mechanische Verbindung von unzersetztem Muriat und freiem Silber angesehen werden, sonst müfste die Salpetersäure in jedem Falle das freie Silber auflösen, und dadurch die frühere weifse Farbe wieder herstellen können, wovon das letztere, wie wir gesehen haben, niemals, und das erstere in den meisten Fällen nicht stattfindet. Folgende Ansicht scheint mir über die Natur dieser Erscheinung den besten Aufschlufs zu geben und das angezeigte entgegen-

gesetzte Verhalten des Ammoniaks und der Salpetersäure am besten zu erklären.

Die erste und allgemeine Wirkung des Lichts ist hier, wie höchst wahrscheinlich auch in jedem ähnlichen Falle Trennung der Bestandtheile. Da nun der eine Bestandtheil unsers Präparats, die oxydirte Salzsäure, flüchtiger Natur ist, so entweicht sie, und läfst den zweiten fixen Bestandtheil (das Silber) zurück. Aber der Chemismus, welcher zwischen dem zersetzten und unzersetzten Silbermuriat statt findet, bewirkt, dafs das ausgeschiedene Silber sich nicht frei darstellt, sondern mit dem noch unzersetzten Muriat eine chemische Verbindung zu einem Salz mit Ueberschufs der Grundlage eingeht. Diese Verbindung nun ist so innig, dafs die Salpetersäure nicht im Stande ist, sie zu trennen und das Silber aufzulösen. Nur bei anhaltend fortgesetzter Einwirkung des Lichts wird entweder mehr Silber ausgeschieden, als sich mit dem unzersetzten Muriat, zu dem basischen Salze verbinden kann, oder diese Verbindung wird weniger innig, so dafs die Salpetersäure einen Theil des freien Silbers auflösen kann, während der gröfste Theil des eigentlichen basischen Salzes (gefärbtes Muriat) unaufgelöst bleibt. Bei dem Ammoniak findet das Gegentheil statt. Dieses übt nämlich eine stark auflösende Kraft auf das eigentliche Muriat aus, es ziehet daher von jedem geschwärzten Muriat die neutrale Verbindung aus, während es den Ueberschufs an Basis, reducirtes Silber, zurückläfst. Dafs übrigens durch das Ammoniak diese Trennung des basischen Salzes so leicht geschieht, während die Salpetersäure es in keinem Falle zu bewirken vermag, ist um so weniger auffallend, da die gröfsere Verwandtschaft durch die gröfsere Masse noch so bedeutend vermehrt wird. Das Ammoniak hat nämlich eine stärkere Verwandtschaft zu dem bei weitem gröfsern Bestandtheil des basischen Muriats (gefärbtes Hornsilber) nämlich zu dem neutralen Salze (ungefärbtes Muriat) als die Salpetersäure zu dem weit kleinern Bestandtheil, dem Ueberschufs an Silber.

Die Aetiologie dieses Prozesses ist demnach, um das Gesagte in wenigen Worten zu wiederholen, folgende: *Durch das Licht wird das Silbermuriat zersetzt, oxydirte Salzsäure*

ausgeschieden, und ein Theil Silber reducirt; dieses verbindet sich mit dem noch unzersetzten Muriat zu einem Salze mit einem Ueberschuſs an Grundlage (basisches Muriat). Die letzte vollendete Färbung, welche diese Präparate durch das Licht erleiden, ist die eigenthümliche Farbe des vollkommen gebildeten basischen Salzes; die frühern verschiedenen Nuancen entstehen von dem verschiedenen Verhältniſs des reducirten Silbers zu dem unzersetzten Muriat, so wie des gebildeten basischen zu dem neutralen Muriat. Leider bin ich bis jetzt nicht im Stande gewesen unmittelbar durch Experimente die Richtigkeit meiner Ansicht darzuthun, aber auſser den angeführten Umständen, besonders dem Verhalten der Salpetersäure und des Ammoniaks glaube ich auch noch durch folgende Erörterung sie sehr wahrscheinlich zu machen.

§. 21.

Giebt es einen wesentlichen Unterschied zwischen dem salzsauren Silber und dem Hornsilber, und worinn besteht er?

Ich habe bereits in der ersten Abtheilung bei der Widerlegung der von Gilbert aufgestellten Theorie, über die Schwärzung des Hornsilbers angegeben, daſs sie nur auf das eigentliche Hornsilber anwendbar sey, weil nur dieſs, nach Davy's Ansicht, als ein Oxymuriat, d. h. als eine Verbindung der oxydirten Salzsäure (Chlorine) mit metallischem Silber angesehen werden kann, nicht aber auf das salzsaure Silber, weil dieſs in jeder möglichen Menge Flüssigkeit (des verdünnten salpetersauren Silbers,) durch eine Salzsäure haltige Flüssigkeit gebildet wird, und es daher wider diese Theorie wäre, anzunehmen, als ob hier im Wasser eine solche mehrfache Zersetzung vorgehen soll, daſs das Silberoxyd (des salpetersauren Silbers) desoxydirt und die Salzsäure dehydrogenirt werde, um den erhaltenen Niederschlag als ein Oxymuriat anzusehen. Ich habe in einem kleinen Aufsatze diese Davy'sche Ansicht umständlicher entwickelt, und, wie ich glaube, nicht ganz ungegründet, die Alternative aufgestellt: Davy müsse entweder den

weifsen Niederschlag, welchen das Silber mit der Salzsäure bildet — um hier blos von diesem Präparat zu sprechen — als ein Muriat d. h. als eine Verbindung des oxydirten Silbers mit Salzsäure, welches erst beim Schmelzen in ein Oxymuriat übergeht, betrachten, oder alle übrigen metallischen Salze als solche Verbindungen der regulinischen Salze mit den Säuren ansehen *). Wäre nun jenes der Fall, so würde daraus folgen, dafs bei der Verwandlung des salzsauren Silbers in Hornsilber ein bedeutender Gewichtsverlust statt finden müfste, an entweichendem Wasser nämlich, welches sich aus dem Sauerstoff des Oxyds und dem Wasserstoff des Oxyds und dem Wasserstoff der Salzsäure gebildet haben würde: welches aber, wie wir sehen werden, sich nicht also verhält. Um nun die Frage zu beantworten, ob ein wesentlicher Unterschied dieser beiden Präparate statt findet, so wollen wir die verschiedenen Eigenschaften, auf die wir im Verfolg dieser Untersuchung bereits gestofsen sind, aus denen dieser Unterschied deutlich hervorgeht, hier zusammenstellen.

1) Bei den physischen Eigenschaften ist angegeben worden, dafs das salzsaure Silber einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack besitzt; welches beides dem Hornsilber ganz fehlt.

2) Einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei jedoch das Muriat nicht schmilzt, entwickelt das salzsaure Silber jenen eigenthümlichen brenzlicht mulfrigten Geruch in einem sehr hohen Grade, und nimmt eine röthlich graue Farbe an; das Hornsilber hingegen bleibt ungefärbt und entwickelt keinen Geruch.

3) Beim Schmelzen des salzsauren Silbers geht nicht die ganze Quantität in Hornsilber über, sondern ein Theil desselben sondert sich als eine trockene schwärzliche unschmelzbare Masse von dem schmelzenden Hornsilber ab.

Es leidet daher keinen Zweifel, dafs wirklich ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Präparaten statt fin-

*) S. Gilberts Annalen der Physik Bd. 43. S. 305.

det, aber worin besteht er? Ich gestehe, dafs dieses der schwierigste Punkt in meiner Untersuchung war, und mit Uebergehung so vieler vergeblichen Versuche zeige ich unmittelbar diejenigen an die mir einen hinreichenden Aufschlufs gegeben haben.

1) Das durch Wärme gefärbte salzsaure Silber erleidet bei der Einwirkung der Salpetersäure nicht die geringste Veränderung: auch vermag die Salpetersäure eben so wenig von diesem gefärbten als von dem ungefärbten etwas aufzulösen.

2) In Ammoniak hingegen ist das durch Wärme gefärbte Präparat eben so wie das ungefärbte *gänzlich auflöslich.*

3) Wird das salzsaure Silber zu Hornsilber geschmolzen so bildet sich wie bereits angegeben mit dem Hornsilber zugleich jene schwarze Masse, und zwar ganz unabhängig von der Bereitungsart des Präparats, von dem angewandten Feuersgrad, und von der Art der Gefäfse, in welchen dieses Schmelzen vorgenommen wird.

4) Die Einzige Bedingung zur Hervorbringung dieses Products ist jedoch, dafs das salzsaure Silber mit keinem bedeutenden Ueberschusse an Säure (Salpetersalzsäure) welche sich bei der Präcipitation desselben in der Flüssigkeit bildet, verbunden sey, denn in diesem Falle d. h. wenn das salzsaure Silber in unmittelbarer Umgebung dieser Flüssigkeit, durch frühere Verdampfung (und nicht nach vorhergegangenem Aussüfsen) geschmolzen wird, verwandelt es sich gänzlich zu reinem fleckenlosen Hornsilber *).

5) Man kann daher auch dem reinen bereits ausgesüfsten salzsauren Silber diese Eigenschaft, gänzlich zu reinem Hornsilber zu schmelzen ertheilen, wenn man demselben etwas Königswasser zusetzt.

---

*) Daher hat auch der Hr. Berzelius bei seinen Versuchen über das quantitative Verhältnifs der Bestandtheile dieses Präparats immer ein ganz reines Hornsilber erhalten.

6) Dieses ist jedoch nicht durch den Zusatz von Salzsäure zu bewirken.

7) Das reine Hornsilber ist wie bereits angegeben eben so wie das salzsaure Silber in Ammoniak gänzlich auflöslich; ist es aber mit jener schwarzen Masse verbunden, so löset das Ammoniak das Hornsilber auf und läſst diese Masse unaufgelöst zurück.

8) Dieser in Ammoniak unauflösliche Rückstand nun ist in Salpetersäure auflöslich, und bildet eine *Silbersolution.*

9) Die Salpetersäure bewirkt auch ohne vorhergegangene Einwirkung des Ammoniaks eine Auflösung dieser Substanz, wenn diese nämlich in hinreichender Menge vorhanden und auch auf der Oberfläche, nicht in der Masse des Hornsilbers befindlich ist.

10) Reines Hornsilber auch noch so lange im Fluſs erhalten bildet niemals diese Substanz.

11) Die Verwandlung des salzsauren Silbers in Hornsilber ist nur mit einem sehr kleinen Gewichtsverlust verbunden, welcher kaum $\frac{1}{1000}$ der angewandten Quantität beträgt: vorausgesetzt daſs das salzsaure Silber rein und möglichst trocken war. Es entwickelt sich eine wässerige Flüssigkeit, welche Spuren von Salzsäure zeigt. Der wesentliche Unterschied, welcher zwischen diesen beiden Präparaten statt findet, scheint demnach darin gegründet zu seyn, daſs in dem salzsauren Silber eine relativ gröſsere Quantität Silber, als in dem Hornsilber mit der Säure verbunden ist. Es hat viel Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daſs dieser Ueberschuſs an Silber mit Wasser, zu einem, bei der Präcipitation des salzsauren Silbers sich zugleich bildenden Hydrats, verbunden sey. Durch welche Annahme alle angegebnen Erscheinungen sich ganz leicht und genügend erklären lassen. Bei einer hohen Temperatur nämlich, erleidet dieses Präparat eine geringe Zersetzung, dem Hydrat wird nämlich ein Theil Wasser entzogen, und es strebt mit dem Silbermuriat jene Verbindung zu einem basischen Salze einzugehen. Jene röthlich graue Farbe kömmt nunmehr zum Vorschein, doch

nicht, wie bei der Wirkung des Lichts, blos auf der Oberfläche, sondern die ganze Masse hindurch, weil die wirkende Ursache sich nicht blos hier auf die Oberfläche, sondern auf die ganze Masse bezieht. Dafs die Salpetersäure mit diesem, durch Wärme gefärbten Muriat keine Silberauflösung bildet, ist aus dem Angeführten von selbst klar, aber auch dafs das Ammoniak dieses gefärbte Muriat ohne allen Rückstand auflöst, ist leicht begreiflich, indem der geringe Verlust an Wasser, welchen das Hydrat erlitten, durch diese Flüssigkeit ersetzt, und das Präparat dadurch in den frühern Zustand des weifsen salzsauren Silbers, verwandelt wird. Ganz anders verhält es sich aber, wenn dieses Präparat bis zum Schmelzen erhitzt wird, in diesem Falle wird das Hydrat vollkommen zersetzt, das Wasser desselben verflüchtigt, und das ausgeschiedene Silber verbindet sich mit einer angemessenen Quantität Muriat, zu jenem basischen Salze, welches als ein schwer schmelzbares Product von schwärzlicher Farbe, auf dem fliefsenden Hornsilber schwimmt. Doch darf nicht in jedem Falle dieses Product blos als aus jenem basischen Salze bestehend, betrachtet werden, sondern die Versehiedenheit des Präparats, die angewandte schnelle oder langsame Erhitzung, und die Beschaffenheit der Gefäfse bewirken, dafs oft mehr Silber sich ausscheidet, als mit demjenigen Theile des Muriats, welches noch nicht zu Hornsilber geflossen, zu diesem basischen Salze sich verbinden kann, und es läfst sich in diesen Fällen das regulinische Silber deutlich erkennen *). Durch das Schmelzen nun erhält das Silbermuriat die Veränderung, dafs es in Ammoniak nicht mehr gänzlich auflöslich ist, sondern zum Rückstand ein Product läfst, welches mit Salpetersäure eine Silberauflösung bildet, ganz

*) Woraus ss auch erklärbar ist, dafs die bei diesem Prozefs übergehende wässerige Flüssigkeit immer eine Spur von Salzsäure zeigt.

so wie es mit dem durch das Licht geschwärztem Muriate der Fall ist. Die Salpetersäure bildet ferner in manchen Fällen, (bei dem geschmolzenen Hornsilber) auch ohne vorherige Einwirkung des Ammoniaks eine Silberauflösung; wie es bei dem vollkommen gefärbten Muriat zu geschehen pflegt. Endlich ist es durch unsere Annahme erklärbar, warum durch Königswasser, nicht aber durch bloſse Salzsäure, die Bildung dieser schwarzen Substanz (basisches Silbermuriat) verhindert, und ein reines Hornsilber erhalten wird, weil nämlich durch jenes das ausgeschiedene Silber aufgelöst und in Hornsilber verwandelt wird: eine Wirkung, welche die Salzsäure nicht hervorzubringen vermag. Daſs ein Gewichtsverlust beim Schmelzen des salzsauren Silbers statt findet, rührt nach dieser Ansicht von dem entweichenden Wasser des Hydrats her.

Resultat.

Das Hornsilber ist eine vollkommene neutrale Verbindung der Salzsäure mit dem Silber (entweder der oxydirten Säure mit metallischem oder der gemeinen mit oxydirtem Silber.) *Das salzsaure Silber hingegen enthält auſser dieser neutralen Verbindung noch eine geringe Quantität Silberhydrat.*

Durch diese Annahme gewinnt auch die oben aufgestellte Ansicht, über die Wirkung des Lichts auf die Muriate einen höhern Grad von Wahrscheinlichkeit. Wir sehen nämlich daſs bei einer Temperatur, wo das Hydrat noch kaum zersetzt wird, dennoch sich schon eine Färbung, durch eine Annäherung zu jenem basischen Muriat bildet, und daſs bei einer vollkommenen Zersetzung des Hydrats, auch eine mit dem gefärbten Muriate sich gleich verhaltende Substanz hervorgeht. Beides geschieht auch durch die bloſse Wirkung des Lichts auf beide Muriate: nur ist, dieses Hydrats wegen, der Erfolg der Wirkung bei dem salzsauren Silber schneller und bedeutender als bei dem Hornsilber, wie an mehreren Orten ist angegeben worden.

Uebrigens ist diese Annahme eines Hydrats keineswegs durchaus und absolut zur Erklärung dieser Erscheinungen nöthig; beinahe alles läſst sich auch auſserdem, blos dadurch erklären, daſs man annimmt, es sey das salzsaure Silber von dem Hornsilber durch einen gröſsern Gehalt an Basis an und für sich unterschieden, nur wäre es in diesem Falle sonderbar, daſs bei dem Schmelzen des salzsauren Silbers immer etwas Salzsäure frei wird, da doch das darzustellende Hornsilber mehr Salzsäure als das salzsaure Silber erfordert. Dieser Umstand war es zuerst, was mich zu jener Annahme eines Hydrats, als eines bildenden Bestandtheils des salzsauren Silbers veranlaſste; in der Folge wurde mir durch mehrere andere Erscheinungen diese Ansicht noch wahrscheinlicher, woron ich folgende, welche in naher Beziehung mit unserm Gegenstand stehen, anführen will.

§. 22.

Ueber die Mittel durch welche man das salzsaure Silber zu Hornsilber, und dieses wiederum in salzsaures Silber verwandeln kann.

Auſser dem Schmelzen kann man noch durch folgende zwei Mittel das salzsaure Silber zu Hornsilber machen.

1) Durch Auflösen in Ammoniak und nachheriges gelindes Verdampfen, dieses Menstruums; denn statt des salzsauren Silbers wird dann Hornsilber in krystallinischer Form ausgeschieden;

2) Durch Auflösung des salzsauren Silbers in Salzsäure, und gelindes Verdampfen dieses Menstruums. Ganz durch dieselben Mittel kann man das Hornsilber in salzsaures verwandeln, wenn man *anstatt die Auflösung desselben zu verdampfen*, sie bei der Salzsäure *durch bloſses Wasser*, bei dem Ammoniak hingegen, *durch irgend eine Säure* zersetzt. In beiden Fällen ist nämlich der erhaltene Niederschlag *salzsaures Silber*.

§. 23.

Ueber die Mittel durch welche das geschwärzte salzsaure Silber entfärbt werden kann.

Unter den angeführten Beobachtern hat blos Link einen Versuch in dieser Hinsicht angestellt, aus welchem hervorgeht, dafs das geschwärzte Muriat, durch anhaltendes Digeriren in flüssiger oxydirter Salzsäure, immer heller und zuletzt weifs wird. Bei Wiederholung dieses Versuchs fand ich diese Angabe vollkommen bestätigt, nur ist es weit vortheilhafter statt der Flüssigen die gasförmige oxydirte Salzsäure oder auch das Königswasser anzuwenden. Aufser diesem giebt es nur noch *ein* sehr kräftiges Mittel um diese Wirkung hervorzubringen und dieses ist, das geschwärzte Präparat *der galvanischen Einwirkung an dem positiven Pole auszusetzen.*

Die Natur dieser Erscheinung, das Wesentliche der Veränderungen, welche die Silbermuriate durch das Licht erleiden, wäre demnach erörtert; es bleibt nur noch dasjenige einer nähern Beleuchtung zu würdigen übrig, was über die Wirkung des verschiedenen Lichts, und über die Verschiedenheit in der Färbung der Oberfläche und der darunter liegenden Schichten beobachtet und in der ersten Abtheilung angeführt worden ist.

§. 24.

Ueber die verschiedenen Arten des Lichts, durch welche die Silbermuriate gefärbt werden.

Wir haben in der ersten Abtheilung gesehen, dafs nach der übereinstimmenden Beobachtung Mehrerer, so wie das Sonnen- und Tageslicht, auch die farbigen Lichtstrahlen diese Färbung bewirken. Sogar bewirkt nach einigen (Vassali und Heinrich) das Flammen- und Mondlicht dieselbe Erscheinung, während dieses von einem andern (Link) geleugnet wird.

Ich stellte daher folgende Versuche an.

1) Setzte ich sowohl salzsaures Silber als auch Hornsilber dem Lichte einer hellbrennenden Argand'schen Lampe aus. Nach kurzer Zeit konnte man schon eine deutliche Färbung wahrnehmen und nach 4 Stunden hatte jenes eine bläulich graue, dieses eine röthliche Farbe angenommen.

2) Weifses salzsaures Silber 6 Stunden lang dem durch eine Linse concentrirten Mondlicht ausgesetzt, erlitt nur eine sehr schwache kaum bemerkbare Veränderung der Farbe.

3) Was die Wirkung der prismatischen Lichtstrahlen betrifft, so fand ich vollkommen bestätigt, was Schéele und nach ihm mehrere andere beobachtet haben. Das Silbermuriat wurde nämlich in dem blauen weit früher gefärbt, als in den übrigen Lichtstrahlen. Ja ich konnte sogar bei den von mir angestellten Versuchen, nachdem ich volle 2 Stunden lang den rothen Lichtstrahl auf das Präparat hatte einwirken lassen, nicht die geringste Färbung wahrnehmen, *) während diese nach wenigen gen Minuten in dem blauen Strahle erfolgte.

*) Indessen mufs ich bekennen, dafs ich diese meine Versuche nicht mit der Sorgfalt habe darstellen können, wie ich es gewünscht hätte, und dieser Gegenstand es verdient. Es darf daher um so weniger als ein sicheres Resultat angesehen werden, dafs im rothen Strahl keine Färbung erfolgt ist, als eine solche von so sorgfältigen Beobachtern wie Sennebier und Seebeck wahrgenommen worden ist. Denn zuvörderst ist es bei diesen Versuchen absolut nöthig, das Farbenspectrum durchaus und unverrückt auf den mit Silbermuriat belegten Körper zu fixiren, so dafs jeder Farbenstrahl genau ein und eben dieselbe Stelle während der ganzen Beobachtung einnimmt. Man mufs daher den Körper, worauf man das prismatische Licht auffängt, genau nach dem scheinbaren Gange der Sonne in doppelter Richtung wenn das Farbenbild senkrecht aufgefangen wird ver-

4) Auch fand ich wie Ritter zuerst beobachtet hatte, aufserhalb des violeten Lichtstrahls eine deutliche Färbung.

5) Unter gefärbten Gläsern fanden ähnliche Erscheinungen, wie in den prismatischen Farbenstrahlen statt. Besonders leicht und auffallend kann man hier den Unterschied in der Wirkung unter blauem und rothem Glase zeigen, denn während das Silbermuriat unter jenem vollommen dunkelbraun gefärbt erscheint, zeigt es unter diesem nach einer weit längern Zeit eine schwache röthlich graue Farbe.

§. 25.

Ueber den Gegensatz der Oxydation und Hydrogenation, welcher bei dem Färben des Silbermuriats statt finden soll.

Aufser Ritter haben noch der Hr. v. Göthe und Seebeck diesen Gegensatz der Oxydation und Reduction, als den Grund der verschiedenen chemischen Wirkung farbiger Beleuchtung angenommen. Insbesondere sollen nach der fruchtbaren und

---

tikal und horizontal gleichmäfsig verrücken: eine Bedingung, welche an und für sich schwer, bei dem sehr unvollkommenen Apparat hingegen, dessen ich mich bediente, unmöglich zu erfüllen ist. Ferner war auch das Zimmer, in welchem ich diese Versuche anstellte, so gelegen, dafs ich höchst selten 2 Stunden lang mit dem prismatischen Bilde experimentiren konnte. (Diese beiden mifslichen Umstände fanden auch bei meinen Versuchen mit dem concentrirten Mondlicht statt). Endlich kann auch wohl der Umstand mit Schuld an dem negativen Resultat gewesen seyn, dafs ich nur in einem bedeutenden Abstand 10—12 Fufs vom Prisma experimentiren konnte, in welcher Entfernung nach Seebeck weder im rothen noch im gelben Strahle eine Färbung erfolgt. S. a. a. O. S. 719.

*) S. die vorhergehende Anmerkung.

jeden Unbefangenen so sehr ansprechenden Ansicht des Hrn. v. Göthe über die Farben die auf der Seite des blauen liegenden Lichtstrahls desoxydirend, diejenigen hingegen welche auf der Seite des gelben liegen, oxydirend wirken; eine Hypothese, deren Richtigkeit freilich durch die Erfahrung bis jetzt weder bestätigt noch widerlegt worden ist, während Ritter diesen Gegensatz der Reduction und Oxydation, auch bei der Wirkung des weifsen ungefärbten Lichts annimmt, was wir für's erste ebenfalls müssen dahin gestellt seyn lassen, um so mehr, als wir in der That mit diesem Prozefs noch nicht hinreichend vertraut sind, um angeben zu können, wo der eine anfängt, und der andere aufhört, und ob nicht vielmehr der eine ohne den andern gar nicht statt findet, so dafs bei jeder Säuerung zugleich eine Entsäuerung, und so auch umgekehrt vor sich gehen müfste. Wenn man aber die Schwärzung der Silbersalze als bestätigende Thatsachen für die eben erwähnten Ansichten anführen will, so verdient diefs eine genauere Untersuchung.

Die Erscheinungen welche für diese Ansicht zu sprechen scheinen, sind:

1) Wird salzsaures Silber (so wie jedes andere Silbersalz) dem Lichte ausgesetzt, so färbt es sich auf der Oberfläche, während es unter derselben weifs und ungefärbt *bleibt*. Da dieses nun auch dann der Fall zu seyn *scheint*, wenn das angewandte pulverulente Präparat oft untereinander gerieben wird, so dafs dem Lichte dadurch sich immer eine neue Oberfläche darbietet, so glaubten mehrere Beobachter, dafs das Licht die Silbersalze auf der Oberfläche schwärze, während es die darunter liegenden Schichten entfärbe, und weifs mache, und sehen letzteres als eine Oxydation an, im Gegensatz des erstern, welches längst als eine Reduction anerkannt worden ist.

Dem ist aber nicht also, sondern das unter der Oberfläche liegende Salz ist eben durch diese für das Licht undurchdringliche Oberfläche vor dem Lichte geschützt; es *wird* daher *nicht* sondern es *bleibt* weifs, oder es behält überhaupt die Farbe welche es früher hat. Wird aber die Masse dieses Salzes mehr-

mals untereinander gerieben, so dafs sich das gefärbte mit dem ungefärbten vermischt, und jedesmal von neuem dem Lichte ausgesetzt, so wird auch der ganzen Masse des Präparats, eine, im Verhältnifs dieser Wiederholung, und der angewandten Quantität stehende Färbung mitgetheilt. Wird vollends mit dieser Operation lange genug fortgefahren, so wird die ganze Quantität so vollkommen gefärbt, dafs durch das Licht keine weitere Farbenveränderung erfolgt. Dafs, um diesen Erfolg hervorzubringen, der angegebene Prozefs (das Zusammenreiben und dem Lichte aussetzen) sehr lange fortgesetzt werden mufs, ist leicht einzusehen, so dafs die oben angeführte Beobachtung von Bucholz, nach welcher eine Parthie kohlensauren Silbers, selbst nachdem es 3 Monate hindurch unter täglichen 3—4maligen Umrühren, dem Lichte ausgesetzt war, dennoch unter der Oberfläche seine graue Farbe zu behalten *schien*, gar nicht auffallend ist, wenn man annimmt dafs die angewandte Quantität irgend bedeutend (etwa ein paar hundert Gran) war; denn bei 36omaligem Umrühren (= 90 Tage zu 4mal) kann unmöglich die Farbenveränderung durch die ganze Masse sehr stark seyn *). Obgleich der würdige Hr. Verfasser demungeachtet, gewifs eine Farbenveränderung wahrgenommen haben würde, wenn er, etwa nach Verlauf eines Monats einen Theil des Präparats abgesondert, und im Finstern aufbewahrt hätte, um ihn zuletzt mit dem noch 2 Monate länger dem Licht ausgesetzt gewesenen zu vergleichen.

2) Für diese Ansicht der Oxydation und Desoxydation bei den farbigen Lichtstrahlen spricht ferner die in den vorangehenden Paragraphen angegebene Verschiedenheit der Färbung in dem rothen und blauen Lichtstrahl.

---

*) Auch walteten bei des Verfassers Versuch Umstände ob, welche der Wirkung des Lichts hinderlich waren, nämlich das Bedecken des Präparats mit der Glastafel, und, dafs das Gefäfs, in welchen das Präparat dem Lichte ausgesetzt wurde, undurchsichtig, ein Serpentinmörser war.

Was aber diese Erscheinung betrifft, so braucht man, um sie zu erklären, noch keineswegs zu dieser Hypothese Zuflucht zu nehmen, sondern man könnte annehmen, dafs die farbigen Lichtstrahlen blos dem Grade nach verschieden wirkten, so dafs die gröfste Intensität der chemischen Wirkung dem blauen und die schwächste dem rothen Lichte zukäme.

5) Ein Versuch des Hrn. v. Göthe, welchen wir mit den eigenen Worten des Hrn. Verfassers anführen wollen, scheint für diese Hypothese noch wichtiger. „Von der „Wirkung farbiger Beleuchtung auf Säuerung und Ent-„säuerung kann man sich folgendermassen unterrichten. „Man streiche feuchtes, ganz weifses Hornsilber auf „einen Papierstreifen; man lege ihn in's Licht, dafs er „einigermassen grau werde und schneide ihn alsdann in „drei Stücke. Das eine lege man in ein Buch, als blei-„bendes Muster, das andere unter ein gelbrothes, das „dritte unter ein blaurothes Glas. Dieses letzte Stück „wird immer dunkelgrauer werden, und eine Entsäue-„rung anzeigen. Das unter dem gelbrothen befindliche „wird immer heller grau, tritt also dem ersten Zustande „vollkommener Säuerung immer näher. Von beiden kann „man sich durch Vergleichung mit dem Musterstück „überzeugen *).“

Ganz dasselbe Resultat gaben meine Versuche: nur war es bei den von mir gebrauchten gelben und blauen Gläsern (gelbrothe und blaurothe konnte ich mir nicht verschaffen) durchaus nöthig die frühe Färbung durch das weifse Licht bis zum braun zu bewirken. In diesem Falle wurde es nämlich unter dem blauen immer dunkler wie es bei dem freien Licht erfolgt seyn würde, während es unter dem gelben Glase lichter und blässer wurde. So ungünstig nun auch dieser Erfolg für meine aufgestellte Ansicht zu seyn scheint, so mufste ich doch

*) a. a. O. Th. I. §. 680.

noch, und zwar aus dem Grunde an der qualitativ entgegengesetzten Wirkung der verschiedenen farbigen Beleuchtung zweifeln, weil dieses scheinbare Entfärben doch nur bei einer bestimmten Stufe vorhergegangener Färbung statt findet, welche bei verschieden gefärbten Gläsern eine andere zu seyn scheint (z. B. für die von dem Hrn. v. Göthe gebrauchten war die Stufe der Färbung grau, für die meinigen hingegen braun;) während unter dieser Stufe oder überhaupt, wenn das salzsaure Silber noch weiſs ist, unter jedem gefärbten Glase nicht nur keine Entfärbung sich zeigt, sondern so gut als beim freien Tageslichte eine fortgehende Schwärzung erfolgt, welche nur nach der verschiedenen Farbe des Glases schneller oder langsamer von statten geht: wie denn auch kein bemerkbares Entfärben eintritt, wenn jene Stufe bereits überschritten, und das mit salzsaurem Silber überstrichene Papier (bis zum Lichtbraun) vollkommen geschwärzt ist.

Um daher einen sichern Aufschluſs über die Natur der verschiedenen Schwärzung durch farbige Beleuchtung zu erhalten setzte ich

1) salzsaures Silber unter Wasser in einem gelben wohl verschlossenen Glase der Wirkung des Lichts aus, nachdem ich, um gewiſs zu seyn daſs das Präparat keine freie Salzsäure enthalte, in das Wasser einige Tropfen Silbersolution gethan hatte. Nachdem nun das Licht auf dieses Präparat 14 Tage lange bei täglichem mehrmaligem Umschütteln eingewirkt hatte, so reagirte das Wasser ganz deutlich als *salzsäurehaltig*.

2) Noch auffallender war dieser Erfolg als ich Papier welches mit salzsaurem Silber bestrichen war unter gefärbten gläsernen Glocken dem Lichte aussetzte, sobald nämlich das Papier die Färbung bis ins Rothbraune erhalten hatte, war unter jeder Glocke der starke Geruch nach oxydirter Salzsäure deutlich wahrzunehmen, nur versteht es sich von selbst, daſs dieses nach der verschiedenen Farbe der Glocken in kürzerer oder längerer Zeit erfolgte. Bei

den von mir gebrauchten Gläsern erzeugte sich die oxydirte Salzsäure zuerst nach einigen Stunden unter dem blauen dann nach 2 Tagen unter dem gelben und erst nach Verlauf von mehr als 8 Wochen auch unter dem grünen Glase *). Bemerkt verdient noch zu werden wie wenig salzsaures Silber zur Erzeugung dieser oxydirten Salzsäure nöthig ist, denn das Papier welches ich mit diesem Präparat bestrichen unter die Glocke brachte war nicht gröſser als ungefähr ein Quadratzoll.

Es ist daher vollkommen bewiesen, daſs durch die Verschiedenheit der Farben des Lichts, in dem vorliegenden Falle wenigstens, keine entgegengesetzte sondern eine und dieselbe (chemische) Wirkung hervorgebracht wird, und daſs demnach die Verschiedenheit der Schwärzung des Silbermuriats durch eine farbige Beleuchtung blos quantitativ und nicht qualitativ seyn kann. Daraus würde folgen daſs: jedes gefärbte Licht eine verhältniſsmässig längere Zeit zur Hervorbringung der letzten vollkommenen Färbung erfordere als bei dem weiſsen Licht nöthig ist, oder: daſs durch jede Art gefärbter Beleuchtung das Muriat eben so gut eine vollkommene Färbung erfordere, als bei dem weiſsen Lichte nöthig ist, oder: daſs durch jede Art gefärbter Beleuchtung das Muriat eben so gut eine vollkommene Färbung als durch das ungefärbte Licht erleide, vorausgesetzt, daſs das gefärbte Licht lange genug einwirkt. Die Versuche bestätigen auch vollkommen die Richtigkeit dieser Folgerung, und der Grund warum die bisherigen Beobachter in ihren Versuchen ein ganz verschiedenes Resultat erhalten haben, liegt einzig und allein darin, daſs sie den groſsen Abstand der Intensität der farbigen Beleuchtung, in Rücksicht

*) Es kann jedoch hieraus auf kein bestimmtes Verhältniſs geschlossen werden, weil die Glocken sowohl in der Intensität der Farbe als auch in der Dicke des Glases verschieden waren, so hatte besonders die grüne Glocke eine bei weitem gesättigtere Farbe und weit dickeres Glas als die übrigen.

der chemischen Wirkung, nicht gehörig beachteten, und daher ihre Versuche nicht lange genug fortsetzten. (S. o. §. 3. No. 3)

In dieser Hinsicht zeige ich an, dafs um unter dem von mir gebrauchten rothen Glase die Färbung des Muriats bis ins lichte rothbraun zu bringen nicht weniger als 14 Tage und beinahe noch einmal so viel Zeit unter dem grünen Glase erforderlich waren *) während sie doch beim schwachen Tageslicht in wenigen Stunden erfolgte.

Was nun endlich:

4) Die mannigfaltigen Versuche Ritter's anbetrifft, nach welchen sich bei der Wirkung des Lichts immer unter der geschwärzten Oberfläche eine weifse Schicht bilde, so mufs ich mit Pfaff *) sagen, dafs Ritter hiebei von einem Glück begünstigt zu seyn scheint, welches mir niemals zu Theil geworden ist, so oft ich auch mit der mir möglichen Sorgfalt diese Versuche anstellte.

Es ergiebt sich daher das Resultat:

Dafs der Gegensatz von Oxydation und Reduction der Schwärzung des Silbermuriats weder bei der Wirkung des weifsen noch auch bei der des gefärbten Lichts statt finde, sondern dafs die chemische Veränderung welche diese Substanz zugleich mit der Farbenveränderung erleidet, in jedem Falle gleich ist, nämlich eine theilweise Zersetzung, indem immer oxydirte Salzsäure frei wird.

Die scheinbare Entfärbung welche in dem angeführten Falle (3) sowohl von dem Hrn. v. Göthe und Seebeck, als auch von mir beobachtet worden ist, liefse sich bei diesem Resultat vielleicht dadurch erklären, dafs man annimmt, die oben (§. 15) aufgestellte Farbenscale verändere sich mit der verschiedenen Farbe welche das Licht hat, so dafs ein bestimmter Grad der Färbung

---

*) Doch mufs bemerkt werden, dafs gröfstentheils in dieser Zeit sehr trübes regnigtes Wetter war.

**) a. a. O. S. 169.

in dem einen farbigen Lichte (*A*) lichter und blässer als derselbe oder ein noch niedriger Grad in einem andern farbigen Lichte (*B*) erscheinen kann. In der That scheinen auch die Farbenveränderungen, welche das salzsaure Silber erleidet, auf jeder Stufe lichter zu seyn, wenn sie durch die, auf der Seite des gelben, als wenn sie durch die, auf der Seite des blauen liegenden Lichtstrahlen, oder durch das ungefärbte Tageslicht bewirkt werden.

Indessen bin ich weit entfernt, dieses Problem der scheinbaren Entfärbung, so wie überhaupt der Verschiedenheit der Wirkung farbiger Beleuchtung, durch diese Ansicht vollkommen erklärt zu haben, vielmehr fühle ich es gar sehr, dafs hiezu eine weit sorgfältigere und umständlichere Untersuchung nöthig sey. Aber vor der Hand kommt es nur darauf an, die Versuche worauf der angenommene Gegensatz in der chemischen Wirkung, bei dem abgehandelten Phänomen, beruhet, näher zu prüfen, und aus dieser Prüfung sehe ich mich genöthigt vorläufig den Schlufs zu ziehen, dafs durch diese Versuche der angegebene Gegensatz nicht positiv bewiesen sey. Ich hoffe in der Folge mich diesem Gegenstande ausschliefslich und mit mehr Mufse widmen zu können, und werde dann ungesäumt die erhaltenen Resultate, sie mögen günstig oder ungünstig für meine hier aufgestellte Ansicht ausfallen, bekannt machen.

§. 26.

Zusammenstellung der aus dieser Untersuchung hervorgegangenen wesentlichen Resultate.

1) Das Schwärzen der Silbermuriate ist ausschliefslich Wirkung des Lichts. Die Wärme beschleunigt zwar diese Erscheinung, ist aber an und für sich unvermögend irgend eine Färbung des Hornsilbers zu bewirken: ja sie verhindert sogar diese Wirkung des Lichts wenn dieses Präparat bis zum Schmelzen erhitzt wird (S. §. 16).

2) Die Färbung, welche die Silbermuriate erleiden, gehet aus dem Bläulichgrauen in das Rothbraune über (§. 15).

3) Durch das Wasser (in Verbindung mit dem Silbermuriate) wird zwar die Färbung erleichtert und beschleunigt, aber zur Hervorbringung dieser Erscheinung ist es dennoch nicht unumgänglich nöthig, denn sie erfolgt auch unter jeder ungefärbten Flüssigkeit und in einer Luft, welche von Feuchtigkeit ziemlich befreiet ist. §. 17.

4) Die Natur dieser Erscheinung ist, dafs das Silbermuriat durch das Licht zersetzt und der eine Bestandtheil, die oxydirte Salzsäure, ausgeschieden wird, welche entweder in luftartigem Zustand entweicht, oder sich der Flüssigkeit, unter welcher das Präparat dem Einflufs des Lichts ausgesetzt wurde, mittheilt.

Das Präparat verliert demnach durch diese Färbung so viel an Gewicht, als die freigewordene oxydirte Salzsäure beträgt. (§. 18)

5) Die Veränderung, welche das Hornsilber durch die Schwärzung erleidet, ist, dafs es aus dem Zustand einer neutralen Verbindung in den eines basischen Salzes übergehet. Der von der Salzsäure befreite Antheil Silber nämlich verbindet sich mit dem unzersetzten Muriat zu einem Salze mit Ueberschufs der Grundlage. (§. 19 u. 20)

6) Der Gegensatz von Oxydation und Reduction, welchen man bei diesem Phänomen annehmen, und durch die verschiedene Farbe der obern und der unmittelbar darunter liegenden Schicht hat darthun wollen, findet durchaus nicht Statt.

Wenn aber dieser Gegensatz bei der Wirkung farbiger Beleuchtung behauptet wird, so dafs man dem blauen Licht die reducirende, dem rothen hingegen die oxydirende Kraft beilegt, so bedarf es neuer Thatsachen um die Richtigkeit dieser Ansicht darzuthun, indem die bisher dafür angeführten, mehr für eine verschiedene Intensität der Wirkung, als für diesen chemischen Gegensatz zu sprechen scheinen. (§. 25)

7) Jede Art Licht bringt diese Wirkung hervor, die zur vollkommenen Färbung erforderliche Zeit hingegen stehet in einem umgekehrten Verhältnifs mit der

Intensität des Lichts. So bedarf das Sonnenlicht nur wenige Minuten während das Tageslicht mehrere Stunden nöthig hat; bei weitem mehr Zeit als diese erfordert das gefärbte Licht, und unter diesem viel mehr das rothe und gelbe als das blaue und violete. Nach diesem würde das Flammen- und zuletzt das Mondlicht folgen. (§. 24)

8) Zwischen dem salzsauren Silber, (jene weiſse pulverartige Substanz) und dem eigentlichen Hornsilber (die geschmolzene Masse) findet ein wesentlicher Unterschied Statt, welcher sich durch mehrere physische und chemische Eigenschaften darthut, und wesentlich darin zu bestehen scheint, daſs in dem erstern Präparat das Silbermuriat (Hornsilber) mit einem kleinen Gehalt von Silberhydrat verbunden ist. (§. 21)

9) Es giebt Mittel diese zwei Präparate wechselseitig in einander zu verwandeln; (§. 22) so wie

10) das geschwärzte Muriat zu entfärben. (§. 23)

Neue Verlagswerke

von

Johann Leonhard Schrag in Nürnberg, 1813 bis zur Oster-Messe 1814.

Abhandlungen, einige auserlesene medizinisch-gerichtliche, von Dr. W. J. Schmitt, R. L. Bachmann und J. C. Küttlinger, gr. 4. mit Kupfert. 1 Thl. 3 gr. oder 1 fl. 48 kr.

Beschreibung, neueste, und Verfassung der Stadt Nürnberg, nebst einem Verzeichnisse der Kaufleute. Mit 3 Kupfert. 12. 1 Thlr. 16 gr. oder 2 fl. 45 kr.

Betrachtungen über den gegenwärtigen Zustand der Philosophie in Deutschland, und über den der Schelling'schen insbesondere, gr. 8. 1 Thlr. 6 gr. oder 1 fl. 57 kr.

Brera, V. A. und C. F. Harles über die Entzündung des Rückenmarks. gr. 8. 12 gr. oder 45 kr.

Cavolini, P. Abhandlungen über Pflanzenthiere des Mittelmeeres. Aus dem Italien. übersetzt und herausgeg. von Curt Sprengel. Mit 9 Kupfert. gr. 4. 2 Thlr. oder 3 fl.

Frank, O. Persien und Chili als Pole der physischen Erdbreite und Leitpunkte zur Kenntniſs der Erde, in einem Sendschreiben an Alexander von Humboldt. 8. 15 gr. oder 1 fl.

Georgius, Betrachtungen über den Kurs der Oesterreichischen Einlösungsscheine. gr. 8. 6 gr. oder 15 kr.

Harles, C. F. neues Journal der ausländ. medizin-chirurg. Literatur. Eilfter Band: oder der Annalen der französ., englischen, italienischen, spanischen und holländischen Medizin und Chirurgie, 3r Bd. gr. 8. 2 Thlr. oder 3 fl.

Hegel, H. W. F. Wissenschaft der Logik. Ersten Bandes zweite Abtheil. gr. 8. 1 Thlr. 6 gr. oder 2 fl.

Henke, A. über die Entwicklungen und Entwicklungs-Krankheiten des menschlichen Organismus, in sechs Vorlesungen. 8. 1 Thlr. 15 gr. oder 2 fl. 42 kr.

Herholdt, J. D. über die Lungenkrankheiten, und insbesondere die Lungenschwindsucht. Aus dem Dänischen übers. von Dr. Schönberg. gr. 8. 9 gr. oder 36 kr.

Hoven, Fr. W. v. Versuch über die Nervenkrankheiten. gr. 8. 2 Thlr. 6 gr. oder 3 fl. 36 kr.

Jahrbücher der teutschen Medizin und Chirurgie, mit Zugabe des Neuesten und Besten aus der ausländ. medizin. Literatur; herausgeg. von Dr. C. F. Harles. Jahrgang 1813. in 6 Heften mit Kupf. und Umschlag. gr. 8. 4 Thlr. 20 gr. oder 7 fl. 36 kr.

John, J. F. chemische Tabellen der Pflanzenanalysen oder Versuch eines systematischen Verzeichnisses der bis jetzt zerleg-

ten Vegetabilien nach den vorwaltenden nähern Bestandtheilen geordnet und mit Anmerkungen versehen. Fol. 2 Thlr. 9 gr. oder 4 fl. 3 kr.

Journal, neues, für Chemie und Physik; herausgeg. von Dr. J. S. C. Schweigger Jahrgang 1813 u. 1814. oder 7r bis 12r Bd. Mit Kupfert. gr. 8. 16 Thlr. oder 28 fl. 48 kr.

Isenflamm, H. F. Beschreibung einiger menschlichen Köpfe von verschiedenen Raçen. Mit 2 Abbild. gr. 4. 9 gr. oder 36 kr.

Lucä, J. B. anatomische Bemerkungen über die Diverticula am Darmkanal und über die Höhlen der Thymus. Mit 1 Abbild. gr. 4. 6 gr. oder 24 kr.

Magazin für die Handlung, Handelsgesetzgebung und Finanzverwaltung herausgeg. von K. H. Frhrn. von Fahnenberg und Georgius 4r u. 5r Bd. gr. 8. 4 Thlr. 20 gr. oder 7 fl. 36 kr.

Nüfslein, F. A. schematische Darstellung der Mineralkörper nach ihren Classen, Ordnungen, Geschlechtern uud Familien. 8. 12 gr. oder 45 kr.

Roth, J. F. Nürnbergisches Taschenbuch. Zweites Bändch. mit Kupf. 12. 1 Thlr. 16 gr. oder 2 fl. 45 kr.

Schafberger, Fr. Kritik der Schrift: Darstellung des Wesens der Philosophie des Hrn. Dr. Fr. Köppens. gr. 8. 1 Thlr. oder 1 fl. 36 kr.

Schmitt, Dr. W. J. Beleuchtung einiger, auf die gerichtliche Beurtheilung der Kopfverletzungen neugeborner Kinder sich beziehenden Fragepunkte durch 2 belehrende Geburtsfälle. Mit 2 Abbild. gr. 4. 6 gr. oder 24 kr.

Schubert, Dr. G. H. Handbuch der Geognosie und Bergbaukunde: als zweiter Band seines Handbuchs der Naturgeschichte zum Gebrauch bei Vorlesungen. gr. 8. 2 Thlr. 12 gr. oder 4 fl. 12 kr.

Schweigger, J. S. C. über die Umdrehung der magnetischen Erdpole und ein davon abgeleitetes Gesetz der Trabanten und Planetenumlaufes. gr. 8. 9 gr. oder 36 kr.

Zeitschrift, allgemeine herausgegeben von Schelling. 4 Hefte. gr. 8. 4 Thlr. 16 gr. oder 7 fl. 12 kr.



